

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
Re: Appeal to the Board of Patent Appeals and Interferences

In re PATENT Application of
Berscheid, et. al.

Group Art Unit: 1621

Application No. 08/860,007

Examiner: Shippen

Filed: August 4, 1997

For: BIOCIDAL ALCOHOLS, THEIR PRODUCTION AND THEIR USE

Hon. Asst. Commissioner of Patents
and Trademarks
Washington, D.C. 20231

April 28, 2000

Sir:

- 1 ☐ **NOTICE OF APPEAL:** Applicant hereby appeals to the Board of Patent Appeals and Interferences from the decision (not Advisory Action) dated of the Examiner twice/finally rejecting claims
- 2 ☐ **BRIEF** on appeal in this application attached in triplicate.
- 3 ☐ An **ORAL HEARING** is respectfully requested under Rule 194 (due two months after Examiner's Answer -- unextendable).
- 4 ☒ Reply Brief is attached in triplicate (due two months after Examiner's Answer).
- 5 ☒ "Small entity" verified statement filed: ☐ herewith. ☒ previously.

6	FEE CALCULATION:	Large/Small Entity	
If box 1 above is X'd, see box 12 below first and decide:		enter \$	\$
If box 2 above is X'd, see box 12 below first and decide:		enter \$	\$
If box 3 above is X'd, see box 12 below first and decide:		enter \$	\$
If box 4 above is X'd,		enter nothing	- 0 - (no fee)
7. Original due date: February 30, 2000			
8. Petition is hereby made to extend the original due date to cover (1 months) (2 months) (3 months) (4 months) (5 months) the date this response is filed for which the requisite fee is attached		\$ 190	\$190
9. Enter any previous extension fee paid [] previously since above original due date (item 7); [] with concurrently filed amendment		-	
10. Subtract line 9 from line 8 and enter: Total Extension Fee			\$190
11. TOTAL FEE ATTACHED =			\$190

12. ☐ *Fee **NOT** required if/since paid in prior appeal in which the Board of Patent Appeals and Interferences did not render a decision on the merits.

CHARGE STATEMENT: The Commissioner is hereby authorized to charge any fee specifically authorized hereafter, or any missing or insufficient fee(s) filed, or asserted to be filed, or which should have been filed herewith or concerning any paper filed hereafter, and which may be required under Rules 16-18 (missing or insufficient fee only) now or hereafter relative to this application and the resulting Official document under Rule 20, or credit any overpayment, to our Account/Order Nos. 50-0687, order No. 62-651 for which purpose a duplicate copy of this sheet is attached. This **CHARGE STATEMENT** does not authorize charge of the issue fee until/unless an issue fee transmittal form is filed.

Farkas & Manelli, PLLC

Att::

Jeffrey S. Melcher

Reg. No. 35,950

Tel: (202) 261-1045

Fax: (202) 887-0336

Customer No.: 20736

05/01/2000 SLUAN61 00000035 08860007

RECEIVED

MAY 02 2000

TECH CENTER 1600/2900



#20
5-3-00
GP1621
10/13

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re PATENT Application of
Berscheid, et. al.

Group Art Unit: 1621

Application Serial No. 08/860,007



Examiner: Shippen

Filed: August 4, 1997

For: BIOCIDAL ALCOHOLS, THEIR PRODUCTION AND THEIR USE

*

*

*

*

*

April 28, 2000

REPLY BRIEF

Hon. Asst. Commissioner of Patents
and Trademarks
Washington, D.C. 20231

Sir:

Appellants submit herewith a Reply Brief in triplicate in accordance with 37 C.F.R. § 1.193(b) along with a petition for 2 months extension.

The Appellants submit that the claimed invention is patentable over the cited references for the many reasons advanced in the Appeal Brief. Appellants provide the following additional remarks in response the Examiner's Answer.

Claims 8, 14, 16-18, 21-25 are patentable under 35 U.S.C. § 103(a) over Hopp.

The Appellants respectfully traverse the Examiner's argument that the 'rule' that 'compounds of a homologous series are recognized as possessing a community of properties in common' is accurate. It is known that there is an +I effect (inductive) for aliphats which can give impact in all positions of the benzene ring, but they are superimposed by +/- M (mesomeric) effects, which are active in o- and p- positions of the benzene ring (for example Cl group with +M and -I effect and C≡N group with -M, -I effect). The theory of +/- I effects

*No Not Enter
See Paper No. 21*

and +/- M effects may be known, however, this theory cannot be used to ignore experiments that have uncovered unexpected *activity* of a compound.

RECEIVED

MAY 02 2000

TECH CENTER 1600/2900

In the present application, unexpectedly, the lipophily and topology plays a major role for the biocidal activity of the presently claimed formulas I and II (see attachment), even more than homologue, isomeric or electronic (+/- I, +/- M) effects.

Claims 8, 13, 14, 16-18, 21-25 and 33-35 are patentable under 35 U.S.C. § 103(a) over *Sipos*.

The Appellants submit that the present invention is not obvious and that the 'rule' that 'compounds of a homologous series are recognized as possessing a community of properties in common,' as alleged by the Examiner, is not always true. It is not obvious by reading *Sipos* that the activity of the presently claimed compounds depends on (i) topology instead of homology and (ii) the lipophily of structural parts. The claimed structural types provide unexpectedly high activity. The attached screening results contain the MIC values of 11 reference compounds not disclosed in present application. There is a conclusive explanation based on topologic arguments (including some homologues) and on lipophilic/hydrophilic arguments. The screening results (see attachment) show that the activity of the biocidal alcohol as claimed for formulae I and II can be explained by a common structure of a lipophilic unit and a hydrophilic OH group that is separated by a (rigid) spacer unit of around 3 to 4 carbon atoms within an aliphatic chain, which has a branch on the beta position to the benzene ring.

For example, the strong impact of lipophilic substituents such as CH₃, C₂H₅ or Cl either at the benzene ring or the alcohol CH₂ chain (compounds 4, 5, 6) compared to 3-phenylpropanol (1) cannot be explained by isomeric or homologue effects. The dialkyl substitution of the spacer chain has the highest impact on the β-position of the aliphatic spacer unit, which is not expected from looking at isomeric effects (compare 2 vs. 1 and k)

3,2
In supramolecular chemistry one can find a lot of examples where topology plays a major role over other electronic and homologue effects and especially over isomery, especially for the chemistry of host guest interactivity. Attached is one literature reference, but there are many more articles if one searches this sector of chemical investigation.

R. Berscheid, M. Nieger, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 2539-2552: A triply-bridged dye molecule, its synthesis and solvatochromic and halochromic effects to different isomeric structures is shown in table 7 (page 2542). For example 1,2-dimethylbenzene show a significant shift in UV spectra while 1,4-dimethylbenzene does not. This effect is explained by sterical reasons and the topology of the molecule. The 1,2-dimethylbenzene fits to the host structure while the 1,4-isomer does not. This demonstrates that the simple view of isomers having similar activity is not always true.

Conclusion

For all of the reasons advanced in Appellant's Brief On Appeal and for the reasons advanced above, it is submitted that the present invention as recited in each of Appellant's claims is in proper condition for allowance. Accordingly, Appellants respectfully request that the Board allow claims 8, 13, 14, 16-18, 21-26 and 33-35 over the cited references.

Respectfully submitted,
Farkas & Manelli, PLLC

By


Jeffrey S. Melcher

Reg. No.: 35,950

Tel. No.: 202.261.1045

Fax. No.: 202.887.0336

2000 M Street, N.W, 7th Floor
Washington, D.C. 20036-3307

ATTACHMENT



Results of screening biocidal alcohols

0. Test method

To obtain comparable data the alcohols were measured within a **standard formulation** of

Rewopal MPG 40	25.0 g
aromatic alcohol	10 mmol
Water (demin.)	ad 100.0 g

Lactic acid for adjusting the pH value to 7.0 (which is important for the dilution process for the antimicrobicidal tests)

Rewopal MPG 40 is a phenolmonoglycol ether. No components of the mixture above contains antimicrobial agents as mentioned in *Sipos*. To eliminate some effects of the basic composition the MIC (minimal inhibiting concentration) values of the blank value have been set equal to 100%. Every effect of the alcohols tested has been measured against this blank value. The test method for the MIC values is disclosed in the present application.

The MIC values in relation to the blank value are given in brackets in the following text (only a different presentation of the values shown in the table page 17 of the PCT/EP95/05068). Therein for example '(50%)' means that this compound shows in average 50% of the minimal inhibiting concentration than the blank value do and therefore is somewhat active. 25% is more active; 12.5% is the most active in this comparison; bold values are compounds claimed in the present application.

Average means average of the results against *s. aureus*, *c. albicans*, *p. funi*, *a. niger* (without *p. vulgaris*), see also table attached.

1. Basic results

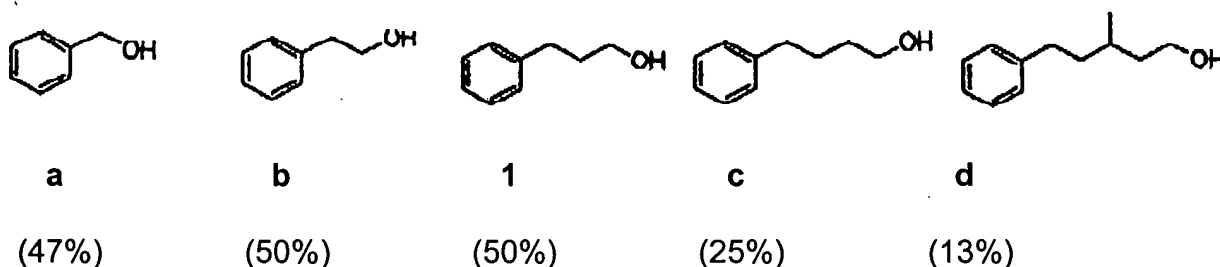
The active structure has the following type:



<i>Lipophilic unit</i> Benzene groups or alicycles	<i>rigid spacer unit</i> (CH ₂) _n n=3-5 also C=C	<i>Hydrophilic alcohol function</i>
---	--	--

The MIC values correlate with the lipophily of the alcohols tested due to structural reasons. An optimum of activity is found for the structure shown above. Some examples will explain this:

1.1 Substituted n-phenyl alkanols



Results: the activity increase with longer chain. 3-methyl-5-phenyl-pentanol (**d**) with n=5 is in this homologue group the most active compound. Tests were not done with n>5.

Explanation: the results are in accordance with the above mentioned general activity structure. Important is a significant distance between the lipophilic benzene ring and the hydrophilic OH group.

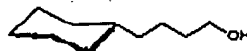
1.2 Alicycles instead of benzene rings

**e**

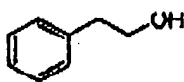
(38%)

**f**

(25%)

**g**

(4%)

**b**

(50%)

**e**

(38%)

**h**

(28%)

**i**

(14%)

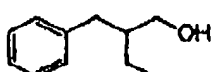
Results: the activity of the alicyclic homologues increase with chain length (**e, f, g**). The exchange of the benzene ring by alicyclic structural units as cyclohex(en)yl, norbornyl or adamantyl groups results in increasing activity (**b, e, h, i**)

Explanation: these results confirm the importance of the lipophily of the 'lipophilic unit' of the activity structure mentioned under 1.) instead of the topology. The adamantyl unit is from higher lipophily due to the hydrogen atoms pointing outside the ball sphere. The homology of the cyclohexyl rings is only important to gain a significant distance for the 'spacer unit'.

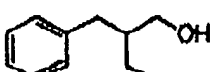
1.3 Substituents in the benzene ring

**1**

(50%)

**4**

(19%)

**5**

(17%)

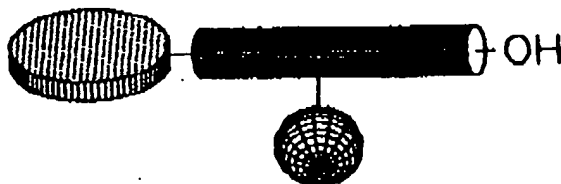
**6**

(11%)

Results: the activity is increased from 3-phenyl alcohol (**1**) to the 2-methyl substituted alcohol **4** and from **4** to the benzene ring chlorine substituted compound **6**.

2. Optimized structure and activity has a lipophilic branch within the rigid spacer unit

The optimized structure has a branch within the spacer unit



Lipophilic unit

Benzene groups or
alicycles

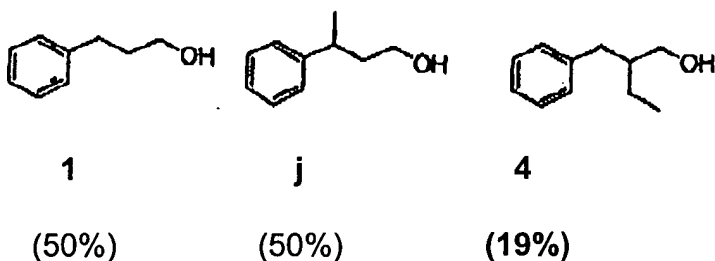
rigid spacer unit

$(CH_2)_n$ $n=3-5$
also $C=C$

Hydrophilic

alcohol function

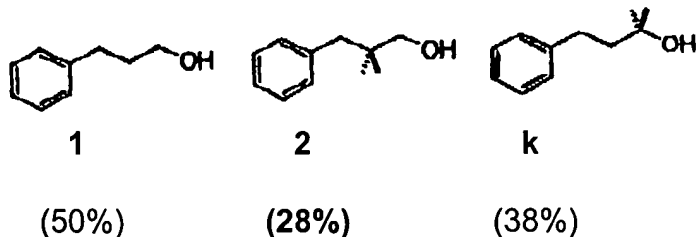
2.1 Position of alkyl substitution within the spacer unit



Results: the activity is increased from 3-phenyl alcohol (**1**) by alkyl substitution in 2-position as shown for 2-methyl-3-phenylpropanol (**4**). No impact is seen with substitution at the position neighbored to the phenyl group as shown for 3-methyl-3-phenylpropanol (**j**).

Explanation: the (lipophilic alkyl) substituents are more effective if they are in the middle of the spacer unit (CH_2 chain). Best position for activity is the β -position to the benzene ring as shown for **4**.

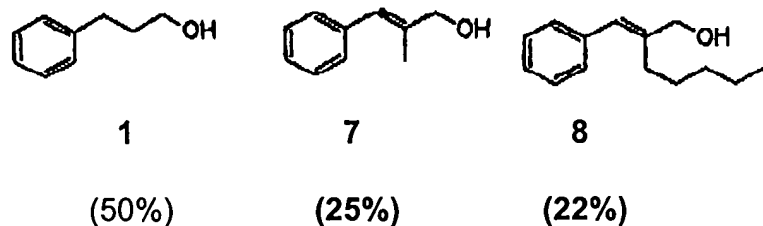
2.2 Position of dialkyl substitution within the spacer unit



Results: in the case of dimethyl substitution the 2,2-disubstitution show impact on activity (2,2-dimethyl-3-phenylpropanol **2**) while 1,1-substitution does not as shown for 1,1-dimethyl-3-phenylpropanol (**k**).

Explanation: the dialkyl substitution is more effective if they are in the middle of the spacer unit (CH_2 chain), especially in the β -position (**2**). Much less activity is found for γ -position (**k**).

2.3 Rigidity of spacer unit and substitution within the spacer unit

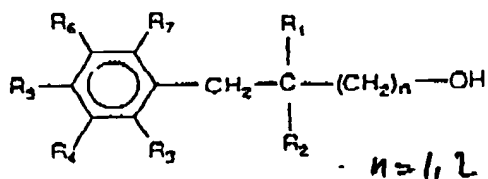


Results: if the spacer unit is more rigid, together with a substitution in β -position more activity is found (**7,8**).

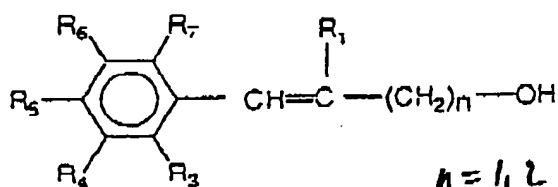
Explanation: A *rigid* spacer unit as shown in **7** and **8** is effective if there are lipophilic alkyl substituents in the middle of the spacer unit. The α -position to the benzene ring ensures an optimum of rigidity

3. Structure of compounds claimed in the present application fit optimized structure.

The optimized structure of the screening tests result to the formula I and II as claimed in the present application.



I



II

<p>Lipophilic unit Benzene groups</p>	<p>rigid spacer unit (CH₂)_n n=3-4 also C=C</p>	<p>Hydrophilic alcohol function</p>
--	---	--

The **lipophilic unit** in both formulas is represented by the benzene ring itself or with substituents R₃ to R₇, wherein R₃ to R₇ are selected from lipophilic groups like alkyl, alkenyl, alkynyl, halogen, nitrile or thiocyanate.

The **spacer unit** is represented by a C₃ (n=1) or C₄ (n=2) alkyl chain which fits the minimum distance between the lipophilic unit and the hydrophilic alcohol function as demonstrated in 2.1.

The branch is best positioned in the middle of the CH₂ chain as shown in 2.1. The best position also for n=2 is the β-position of the benzene ring.

The branch substituents are lipophilic alkyl chains either one substituent or in formula I disubstitution by alkyl chains.

In terms of rigity there is a benefit from a C=C double bound as claimed for formula II. The α-position to the benzene ring ensures an optimum of rigidity.

The **hydrophilic alcohol function** is essential for activity.

MIC (minimal inhibition concentration) values of biocidal alcohols

Data in µmol/100 ml test solution

Formula no.	S. Aureus	P. Vulgaris	C. Albicans	P. Funi	A. Niger	Average*
Blank value	2.500	1.250	1.250	625	1.250	100%
1	1.250	625	625	313	625	50%
2	313	313	313	313	313	28%
3	2.500	2.500	625	156	156	47%
4	313	2.500	313	156	156	19%
5	156	2.500	313	156	156	17%
6	156	2.500	156	78	156	11%
7	625	2.500	313	156	313	25%
8	39	1.250	313	313	156	22%
a	1.250	2.500	625	313	625	50%
b	1.250	625	625	313	625	50%
c	625	625	313	156	313	25%
d	78	2.500	156	156	156	13%
e	625	1.250	625	313	313	38%
f	313	313	625	156	156	25%
g	78	2.500	39	39	39	4%
h	313	2.500	313	313	313	28%
i	156	2.500	156	156	156	14%
j	1.250	625	625	313	625	50%
k	625	625	625	313	313	38%

* Calculation: $(\text{MIC}_{\text{S.aureus alcohol}}/\text{MIC}_{\text{S.aureus blank value}} + \text{MIC}_{\text{C.albicans alcohol}}/\text{MIC}_{\text{C.albicans blank value}} + \text{MIC}_{\text{P.funi alcohol}}/\text{MIC}_{\text{P.funi blank value}} + \text{MIC}_{\text{A.niger alcohol}}/\text{MIC}_{\text{A.niger blank value}})/4$ (without P.vulgaris)



2539

R. Berscheid, M. Nieger, F. Vögtle

Konkave Farbstoffmoleküle vom Triphenylmethan-Typ

Ralf Berscheid^a, Martin Nieger^b und Fritz Vögtle^{a*}

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn^a,
 Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn^b,
 Gerhard-Domagk-Str. 1, W-5300 Bonn 1

Biogegangen am 13. April 1992

look at page 2537, 2542, 2543

Key Words: Dyestuffs / Host-Guest chemistry / Macrocyclic compounds / Molecular switches

Concave Triphenylmethane Dyestuffs

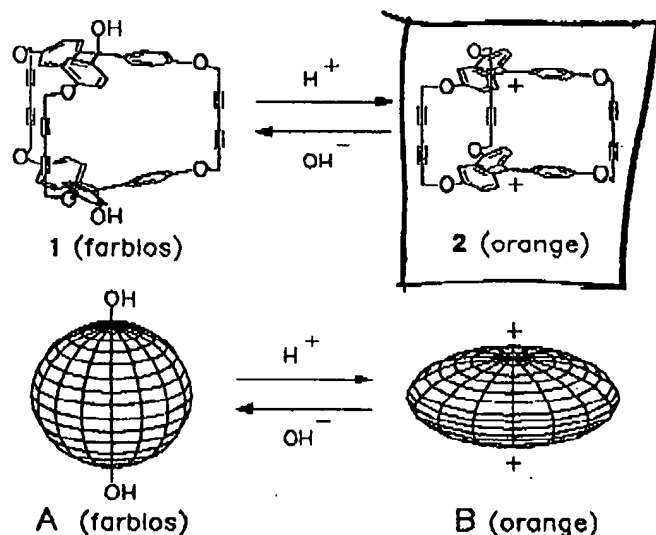
Triply- and doubly-bridged as well as dye molecules (2, 18, and 11) connected by a single chain were prepared including the corresponding phenolphthalein and fluorescein derivatives (24a-c). The concave orange-coloured triphenylmethane dye 2 exhibits solvatochromic and halochromic effects

different to nonmacrocyclic reference substances. The triphenylmethane dyes are reversibly transferred to the corresponding uncoloured macrocycles by changing the pH. The structures of 9, 22b, and 22c were confirmed by X-ray analyses.

Vor kurzem berichteten wir über die Synthese erster Vertreter makrobicyclischer Konkavfarbstoffe 2 auf Triphenylmethanbasis, eines neuen Farbstofftyps, bei dem typische Chromophore einen großen Molekülhohlraum umrahmen bzw. diesen formen^[1]. Dies bedeutet, daß Chromophor und Molekülhohlraum „gekoppelt“ sind. Gelingt es, einen Gast in den Hohlraum zu bringen, so ist mit einer Gast-selektiven Farbänderung zu rechnen, ähnlich wie dies mit Chromoionophoren und kleinen Metallionen als Gästen möglich ist^[2]. Obwohl das Triphenylmethan-Grundgerüst und dessen pH-abhängige Farbänderung schon lange bekannt sind^[3], wurden derartig möglicherweise „pH-schaltbare“ Struktureinheiten bislang nicht in Wirtmoleküle mit großem Hohlraum^[4] integriert.

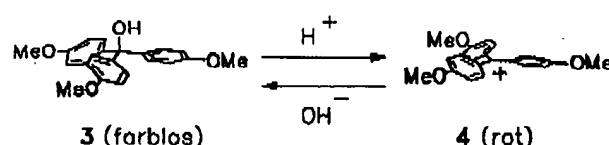
reversible switching by pH

Schema 1. Durch pH-Änderung „schaltbare“ Hohlraumform in makrobicyclischen Triphenylmethan-Verbindungen; oben am Beispiel von 1/2; unten schematisch (idealisiert)



Die dreifache Verbrückung zweier Triphenylmethan-Einheiten führte uns zu den makrobicyclischen Wirtverbindungen 1 und 2 (Schema 1). Im Gegensatz zu der trivialen Dehydroxylierung des unverbrückten Triphenylmethanols 3 zu 4 (Schema 2) führt die Bisdehydroxylierung von 1 zu 2 zu einer Veränderung der Form des Molekülhohlraums (in Schema 1 idealisiert skizziert) und zu zwei unterschiedlichen Seiten der Triphenylmethan-Chromophore. Während für die Außenseite des konkaven Farbstoffmoleküls 2 ähnliche Wechselwirkungen wie für das unverbrückte Kation 4 erwartet werden, sollte die durch die Verbrückung erzeugte Innenseite zu modifizierten Eigenschaften führen, die 4 nicht bieten kann. Die Hohlraumverbindung 2 sollte nach unseren Erfahrungen^[5] nicht nur zum Einschluß kleiner organischer Gastmoleküle befähigt sein, sondern auch die durch eine solche Wechselwirkung erzeugten Änderungen sollten sich in gewissen Verschiebungen der längstwelligen Absorptionsbande des Wirtes äußern; im Falle der nichtverbrückten Verbindung 4 sollten solche zusätzlichen Farbverschiebungen hingegen nicht auftreten.

Schema 2. Triviale Halochromie des unverbrückten Referenzsystems 3/4^[6]



Zur Prüfung dieser Überlegungen untersuchten wir den Konkavfarbstoff 2 hinsichtlich Solvatochromie und Halochromie sowie des Einflusses von Gastverbindungen auf die längstwelligen Absorptionsbande, jeweils im Vergleich zur nichtkonkaven Referenzverbindung 4.

Um ein möglichst umfassendes Bild zu bekommen, stellten wir außerdem die einfachverkettete Vergleichsverbin-



2540

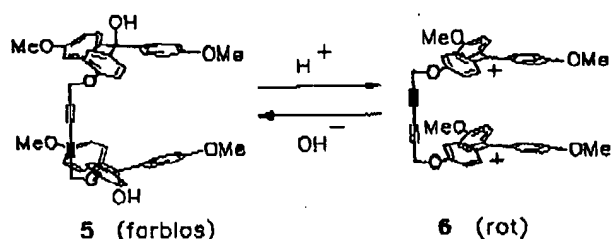
R. Berscheld, M. Nleger, F. Vögtle

ung 6, das monocyclische Dikation 11 sowie das dreifach-verbrückte Monokation 18 her. Zur Darstellung von monocyclischen Dikationen 24, die zu 11 strukturverwandt sind, wurde eine einbeitliche Synthesestrategie ausgearbeitet.

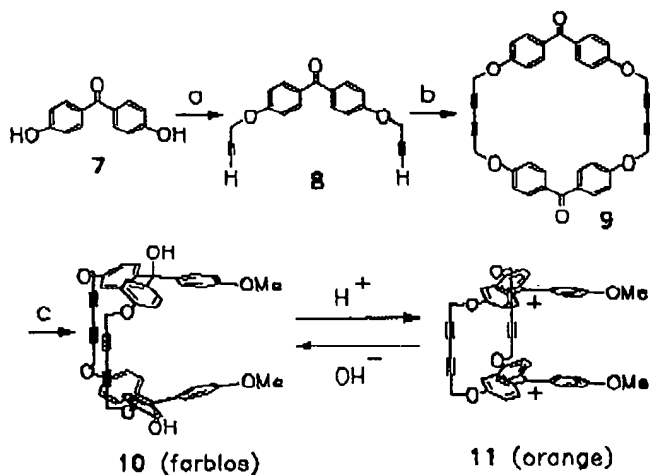
1. Synthesen

Den makrobicyclischen Konkavfarbstoff 2 erhält man in nur drei Schritten aus handelsüblichem Aurin (*p*-Rosolsäure)^[10]. Die Behandlung von 2 mit Hydroxid-Ionen führt zur Bildung des farblosen Dihydroxymakrobicyclus 1, der sich durch Protonierung reversibel in die farbige Bistriptylverbindung 2 überführen läßt. Die offenkettige Vergleichsverbindung 6 (Schema 3) wurde bereits beschrieben^[11].

Schema 3. pH-abhängige „Schaltung“ der einfach verbrückten Bistriptylverbindungen 5/6



Schema 4. Synthese des dikationischen Makrocyclus 11: Reagenzien und Reaktionsbedingungen: a) 4 Äquiv. 3-Brom-1-propin, 2.8 Äquiv. K_2CO_3 , Aceton, Rückfluß 3 h, 95%. — b) 5 Äquiv. $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$, Pyridin/MeCN (4:1, v/v), 60°C, 1 h, Säulenchromatographie (SiO_2 , 1. Cyclohexan/THF 3:2, v/v; 2. CH_2Cl_2), 34%. — c) Grignard-Lösung aus 2.4 Äquiv. Mg und 2.4 Äquiv. 4-Bromanisol, Et_2O , Rückfluß, 30 min, Zugabe von 1 Äquiv. 9, Rückfluß 2 h, Säulenchromatographie (SiO_2 , Cyclohexan/ $Et_2O/CH_2Cl_2/NEt_3$ 10:30:1:1, v/v), 29%. — d) 10 Äquiv. $HBFe$, Ac_2O , 0°C, 30 min, 56%

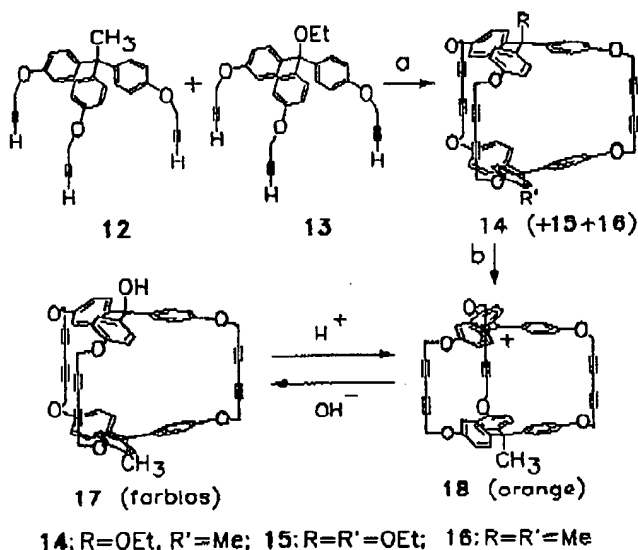


Die Synthese des farbigen Makrocyclus 11 beginnt mit der Propargylierung von 4,4'-Dimethoxybenzophenon (7) zum Bis(propylene ether) 8 (95%, Schema 4). Dieser wird mit $Cu(OAc)_2$ in Pyridin/Acetonitril (4:1, v/v) oxidativ zu 9 cy-

clodimerisiert (52% Ausbeute). Die Röntgenkristallstruktur seines Dichlormethan-Clathrats ist in Abb. 1 gezeigt. Die gut getrocknete Verbindung 9 wird durch zweifache Grignard-Addition von 4-Methoxyphenylmagnesiumbromid zum Makrocyclus 10 umgesetzt (29% nach Säulenchromatographie), aus dem durch Umsetzung mit $HBFe$ in Acetanhydrid das farbige Dikation 11 (als BF_4^- -Salz) mit 56% Ausbeute erhalten wird.

Durch gemischte Cyclodimerisierung von 12 und 13 erhält man den Makrobicyclus 14 mit 14% Ausbeute (nach Säulenchromatographie) neben geringeren Anteilen der beiden Makrobicyclus 15 und 16^[9] (Schema 5). Die Abspaltung der Ethoxyschutzgruppe aus 14 mit $HBFe$ in Acetanhydrid führt zum orangefarbenen Monokation 18 (72%), das sich wiederum pH-abhängig reversibel in die monohydroxylierte Form 17 überführen läßt.

Schema 5. Synthese des monokationischen Makrobicyclus 18: Reagenzien und Reaktionsbedingungen: a) 1 Äquiv. 12, 1 Äquiv. 13, 18 Äquiv. $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$, MeCN/Pyridin (4:1, v/v), 60°C, 1 h, Säulenchromatographie (SiO_2 , Cyclohexan/Ether 1:3, v/v), 14%. — b) 10 Äquiv. $HBFe$, Ac_2O , 0°C, 1 h, 72%

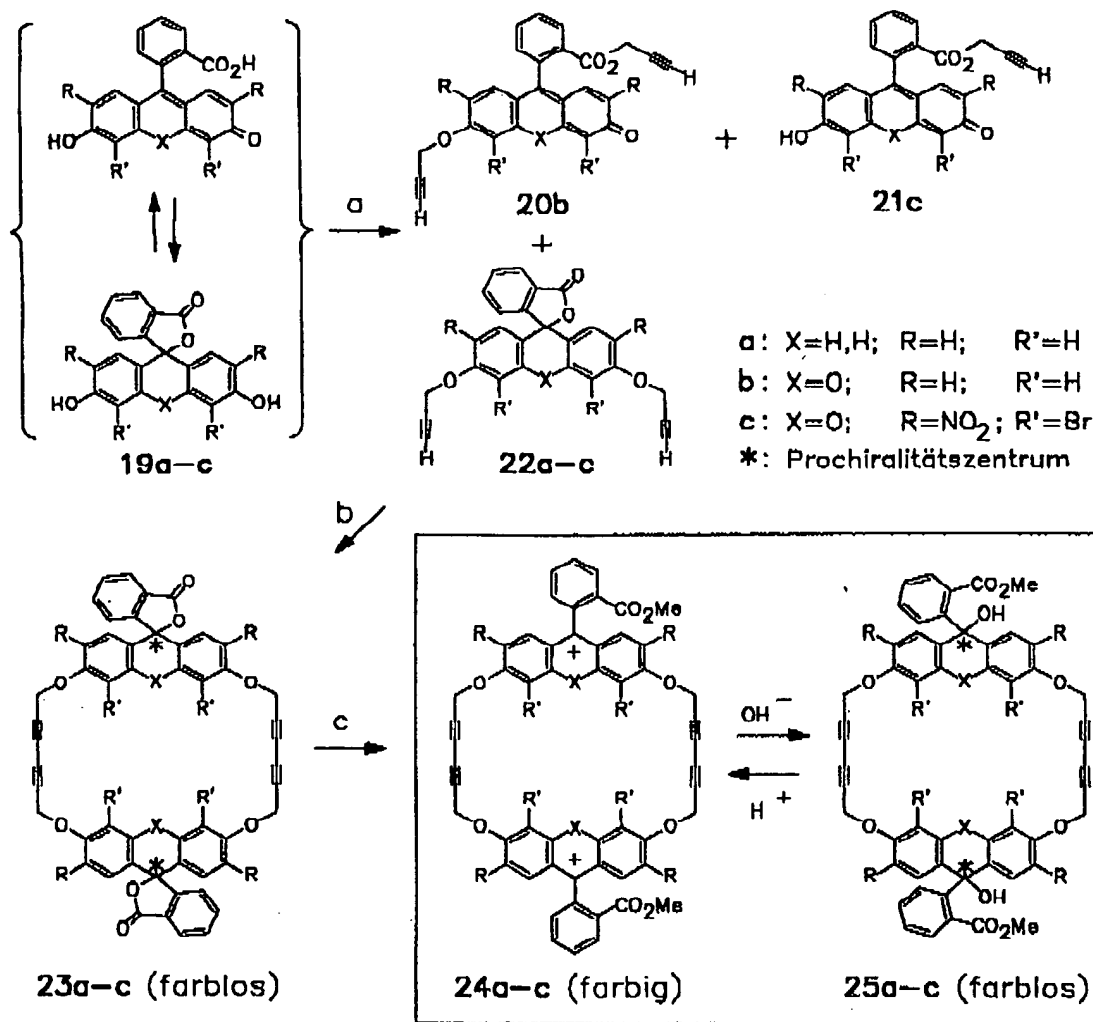


Auf der Grundlage der vorangegangenen Synthesen erarbeiteten wir ein allgemeines Konzept zur Darstellung dikationischer Makrocyclen 24a–c vom Triphenylmethantyp aus Triphenylmethan-Farbstoffen wie 19a bzw. Xanthen-Vorläufern 19b, c (Schema 6). Es geht von Phenolphthalein (19a) sowie den allgemein bekannten Xanthen-Verbindungen Fluorescein (19b) und Eosin B (19c) aus. Im Falle des Phenolphthaleins konnte das erwünschte Spirolacton 22a durch Umsetzung mit 3-Brom-1-propin in Ethanol mit 96% Ausbeute erhalten werden. Weitere Produkte wurden nicht beobachtet.

Die Umsetzung der Xantherivate 19b, c führt zu wesentlich geringeren Ausbeuten von 9–10%. Als Hauptprodukte entstehen die Propinester 20 und 21 mit intaktem Xanthergerüst. Im Falle des Fluoresceins werden 9.3% des erwünschten Spirolactons 22b erhalten und 76% des kon-

Konkave Farbstoffmoleküle vom Triphenylmethan-Typ

Schema 6. Allgemeines Syntheschema zur Darstellung dikationischer Makrocyclen 24a–c mit Triphenylmethan-Einheit aus Xanthen-Vorläufern 19a–c. Reagenzien und Reaktionsbedingungen: a) 4 Äquiv. 3-Brom-1-propin, 2,8 Äquiv. K_2CO_3 , DMF oder BtOH, 60°C, 2 h. – b) 6 Äquiv. $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$, MeCN, 60°C, 6 h, Säulenchromatographie (SiO_2 , Cyclohexan/Aceton 4:1, v/v). – c) 2,4 Äquiv. $Me_3O^+BF_4^-$, CH_2Cl_2 , 25°C, Ultraschall, 5 h



stitutionsisomeren Propinestern 20b. Beim elektronegativ substituierten Xanthen Eosin B wird das Spirolacton 22c in ähnlich niedriger Ausbeute erhalten (9.0%). Als Hauptprodukt entsteht jedoch die nur *monopropargylierte* Verbindung 21c mit vollständig erhaltenem Xanthengerüst, bei der nur die Säurefunktion reagiert hat. Dies könnte auf eine sterische Hinderung der in *o,o'*-Stellung substituierten phenolischen OH-Gruppen zurückzuführen sein und würde das Auftreten des Dipropins 20b, wenn man vom unsubstituierten Fluorescein ausgeht, erklären.

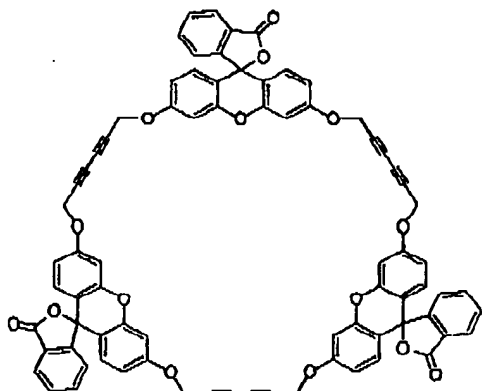
Die nachfolgende oxidative Cyclodimerisierung der Di-propinlactone 20a–c zu den stereoisomeren Bis(spirolacton)makrocyclen 23a–c erfolgt unter Anwendung einer neuen Variante^[6] der Eglinton-Reaktion mit Hilfe von $Cu(OAc)_2$ in Acetonitril bei 60°C (mit 38, 13 bzw. 9% Ausbeute nach säulenchromatographischer Trennung). Durch Verwendung von Acetonitril als Lösungsmittel wird eine

besonders schonende Umsetzung erzielt. So schlägt die Verwendung des sonst üblichen Pyridins im Falle des Eosinderivats 22c fehl: Der Bis(propargyl)ether 22c zersetzt sich zu nicht näher untersuchten farbigen Produkten; die Zielverbindung 23c wird nicht gebildet. Erst durch Verwendung von reinem Acetonitril als Solvens wird der erwünschte farblose Bis(spirolacton)makrocyclen 23c erhalten.

Bei der Cyclisierung von 22b konnte durch präparative Dickschichtchromatographie neben dem Dimeren eine geringe Menge an Cyclotrimerem (26) isoliert werden.

Die Umsetzung der farblosen Makrocyclen 23a–c mit Trimethyloxonium-tetrafluoroborat führt in guten Ausbeuten zu den entsprechenden dikationischen Verbindungen 24a–c (72–99%), die im Falle von 24a und 24b farbig sind. Durch Basezugabe werden die Makrocyclen entfärbt und nach Säurezugabe die farbigen Spezies zurückgehalten^[7].

2542

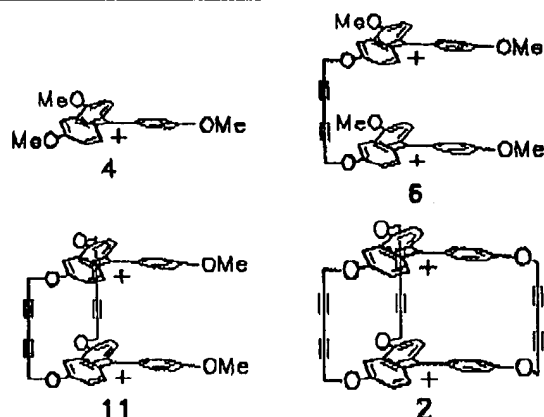


26

2. Solvatochromie- und Halochromieeffekte

Die starre dreifache Vorbrückung des Triphenylmethan-systems in den Makrobicyclen 1 und 2 hat den Aufbau eines vergleichsweise großen und starren Hohlraums zur Folge. Als Konsequenz davon beeinflussen sich nicht nur die beiden Ladungen in den zwei starr verknüpften Triphenyl-methyl-Kationen in 2, sondern auch die Lichtabsorption wird – verglichen mit dem offenkettig verknüpften System 6 und dem Makromonocyclen 11 – zwar nicht drastisch, aber signifikant verändert. Tab. 1 stellt die λ_{\max} -Werte der längst-

Tab. 1. Solvatochromieeffekte des Konkavfarbstoffes 2 im Vergleich mit den farbigen Referenzverbindungen 4, 6 sowie 11 (UV/Vis-Absorptionen [nm])



		λ_{\max} -Werte [nm]				
Anzahl der Brücken zwischen den Farbzentren		der längstwelligen UV/Vis-Absorption im Lösungsmittel				
		MeCN	CH ₂ Cl ₂	1,2-Dichlor-ethan	THF	CHCl ₃
4	0	481	486	487	487	489
6	1	483	487	488	488	490
11	2	484	483	485	488	n.lösl.
2	3	481	476	479	487	n.lösl.

welligen UV/Vis-Absorption der im Text erwähnten Farbstoffe in verschiedenen Lösungsmitteln gegenüber.

Der Vergleich zeigt, daß gegenüber der offenkettigen Vergleichsverbindung 4 lediglich für das bicyclische 2 größere hypsochrome Abweichungen zu finden sind (bis ca. 10 nm); außerdem fällt eine Unregelmäßigkeit des Trends der λ_{\max} -Werte beim Lösungsmittel Acetonitril auf. Bezogen auf Dichlormethan finden wir beim offenkettigen 4 und dem einfach verbrückten Dikation 6 hypsochrome Verschiebungen beim Übergang zu Acetonitril als Lösungsmittel (–5 bzw. –4 nm), während hingegen das mit „molekularer Nische“ ausgestattete 11 und das mit Hohlraum versehene 2 zunehmend bathochrome Verschiebungen der längstwelligen UV/Vis-Absorptionen zeigen (+1 bzw. +5 nm). Dieses Verhalten könnte auf die zunehmende Fähigkeit der (mehrfach) verbrückten Farbstoffe zur Einlagerung von Acetonitril im Hohlraum zwischen den beiden Triphenylmethan-Farbzentren zurückgehen, die beim Makrobicyclus 2 nach Modellbetrachtungen eine gewisse Einebnung der propellerartig verdrehten *para*-Phenylringe und damit eine bathochrome Verschiebung zur Folge haben kann.

Tab. 7: *Einfluß von „Gastmolekülen“ auf die längstwellige UV/Vis-Absorption [nm] der farbigen Wirtverbindung 2 im Vergleich zur nichtverbrückten Referenzverbindung 4, gemessen in Dichlormethan. + bedeutet eine bathochrome Verschiebung der längstwelligen UV/Vis-Bande von 2 gegenüber 4; – entsprechend Hypsochromie*

	+1		0		0		+3
	0		0		0		0
	+2.5		0		+2		+1
	+1.5		+1		+2		0
	0		+1		+2		–7
	+1		–B		+4		0
	0		+3		0		0
	+1		+4		–3		+1.5
	+2						+1
							+2
							+1
							0

UV/Vis-Untersuchungen in Dichlormethan scheinen diese Annahme zu stützen: so bewirkt die sukzessive Zugabe von Acetonitril zu einer Lösung des Konkavfarbstoffes 2 in Dichlormethan eine bathochrome λ_{\max} -Verschiebung von bis zu 3 nm, wohingegen die offenkettige Vergleichsverbindung 4 keine Verschiebung zeigt. Auch andere ungesättigte flache „Gastverbindungen“ erzeugen bei 2, nicht jedoch bei

2543

Konkave Farbstoffmoleküle vom Triphenylmethan-Typ

4 bathochrome Verschiebungen in ähnlicher Größenordnung (Schema 7).

Die beobachteten UV/Vis-Verschiebungen sind klein, aber reproduzierbar. Auch Konkurrenzexperimente (erst Zugabe von *p*-Xylol: keine Verschiebung; dann Zugabe von *o*-Xylol: $\Delta\lambda_{\max} = +2.5 \text{ nm}$) führen zur Bestätigung der Verschiebungswerte. Es muß bedacht werden, daß alle Untersuchungen in Dichlormethan, in dem sich die untersuchten Neutralmoleküle sehr gut lösen, durchgeführt wurden. Solvophobe Effekte als Triebkraft zur Komplexbildung sind daher kaum vorhanden. Für symmetrische Polymethine, zu denen die Verbindungen 2 und 4 zählen, werden üblicherweise nur sehr schwache Solvatochromie-Effekte gefunden⁽³⁾.

Bei flachen aromatischen „Gast“-molekülen wird eine Abhängigkeit der bathochromen Verschiebungen von Form und Elektronenreichtum der Aromaten gefunden. In der Reihe der Alkylarene erhält man die größten Werte bei Mehrfachsubstitution wie im Falle des *o*- und *m*-Xylols sowie von Mesitylen. *p*-Xylol, dessen Substitutionsmuster für das Einlagern in den C_2 -symmetrischen Hohlraum von 2 weniger günstig sein sollte, zeigt keine Änderung der längstwelligsten Absorption (s. Schema 7).

Die elektronenreicheren methoxysubstituierten Aromaten führen erwartungsgemäß zu den größten bathochromen Verschiebungen von 2 verglichen mit 4. Der hypsochrome Einfluß des Nitrobenzols widerspricht der unten aufgeführten Deutungsmöglichkeit der Effekte, könnte aber durch eine Donor-Acceptor-Wechselwirkung der Nitrogruppe an den Alkinbrücken des Makrobicyclus 2 hervorgerufen werden, was bei der Referenzverbindung 4 nicht möglich ist.

Zur Untersuchung der Halochromie wurden verschiedene Salze in definierter Menge zu einer Dichlormethanolösung der Farbstoffe gegeben. Nach dem Schütteln wird eine langsame Verfärbung der Lösung beobachtet, die in allen untersuchten Fällen nach spätestens einer Minute ihr Intensitätsmaximum erreicht hat.

Die beobachteten Farbverschiebungen können einerseits durch die Einebnung der propellerartig verdrehten Benzolringe (Bathochromie durch Ausdehnung des π -Systems) oder durch ein „Ausbeulen“ des Triphenylmethan-Chromophors verursacht werden, wie dies unten dargestellt ist. Andererseits ist auch denkbar, daß das Einlagern eines Neutralmoleküls in das Innere des Konkavfarbstoffs 2 – analog der Situation in einem Kondensator – das elektrische Di-

polfmoment der beiden Chromophor-Einheiten von 2 beeinflusst und damit eine Änderung der Lichtabsorption bewirkt. Das Gastmolekül würde sich dann ähnlich einem Isolator in einem Dielektrikum verhalten.

Nähere Untersuchungen zur Deutung der beobachteten Solvatochromie-Effekte werden derzeit durchgeführt⁽⁷⁾.

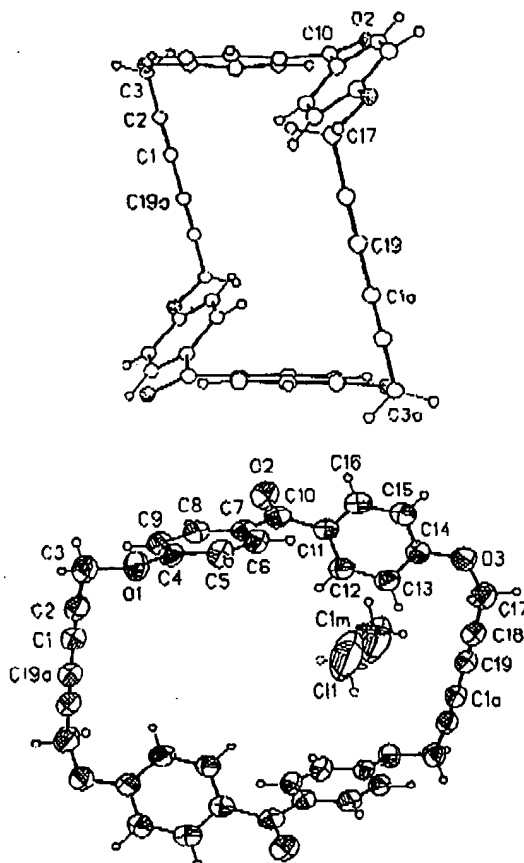
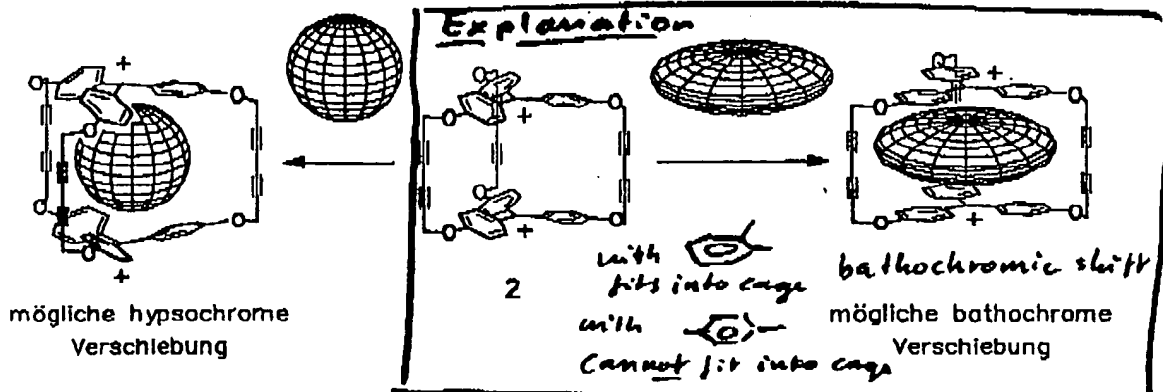


Abb. 1. Struktur von $9 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°]: C10–O2 122.6(3), C7–C10–C11 120.7(2), C1–C2 117.9(6), C1–C19a 138.6(6), C18–C19 118.3(6), C10–C10a 955, $x(\text{C4-9})-x(\text{C4a-9a})$ 928, C10–C3–C17a 90.8, C3–C10–C17 124.3, C3a–C17–C10 124.3, C11–C1a 155.0(24), C11–C1a 362, C11–C18 372, C11–C17 373, C11–C2a 386



2544

R. Berscheid, M. Nieger, F. Vögtle

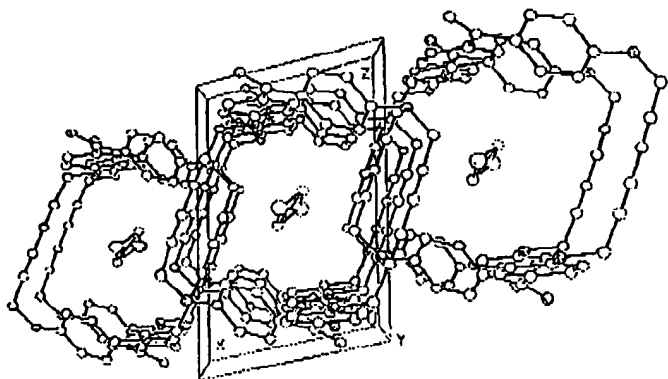


Abb. 2. Kristallpackung von $9 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$; Blick entlang der y-Achse. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

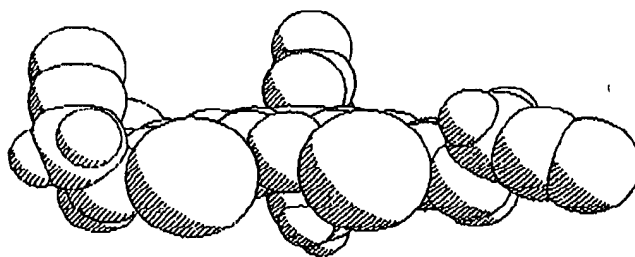
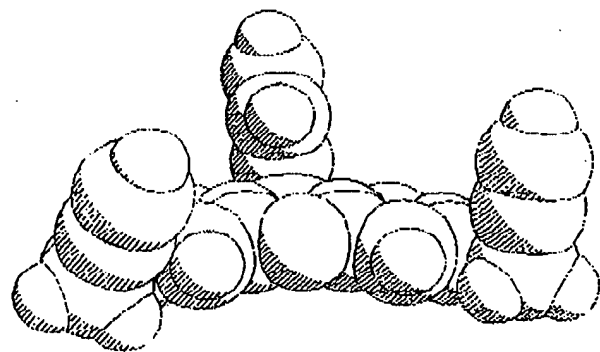
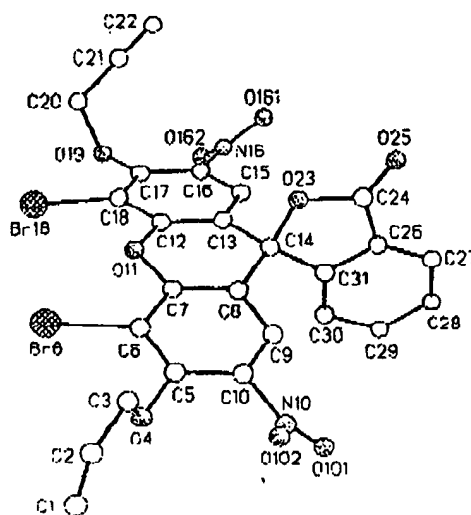
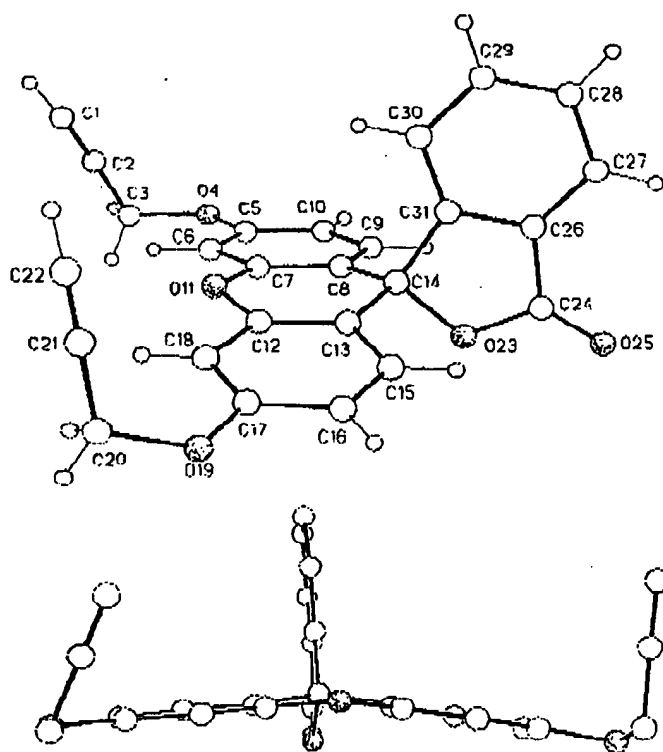


Abb. 3. Struktur von 22b (links) und von $22c \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (rechts) im Kristall. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

3. Röntgenstrukturen

Die Verbindung $9 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ kristallisiert aus Dichlormethan als 1:1-Addukt aus (Abb. 1). Sie ist sesselförmig gefaltet (Winkel $\text{C}10-\text{C}3-\text{C}17a = 90.8$, $\text{C}3-\text{C}10-17 = 124.3$ und $\text{C}3a-\text{C}17-\text{C}10 = 124.3^\circ$); die Benzolringe sind exakt planar, und die Ebenennormalen der Benzolringe in einer Benzophenon-Einheit schließen einen Winkel von 48.6° ein. Zwei Benzolringe sind parallel zueinander angeordnet und 928 pm voneinander entfernt (gemessen als Abstand der Schwerpunkte). Die Diinbrücken sind geringfügig verbogen (Winkel $\text{C}2 \equiv \text{C}1/\text{C}19a \equiv \text{C}18a = 2.8^\circ$) und 1168 pm voneinander entfernt (gemessen als Abstand der Mittelpunkte $\equiv \text{C}1-19a \equiv$ und $\equiv \text{C}1a-\text{C}19 \equiv$). Der intramolekulare Abstand der beiden Carbonylkohlenstoffatome beträgt 955 pm .

Konkave Farbstoffmoleküle vom Triphenylmethan-Typ

Im Kristallverband bildet der Makrocyclus 9 durch eine wechselweise Verzahnung der Sessel rohrförmige Kanäle aus (Abb. 2), in denen Dichlormethan clathratartig eingelagert ist. Das Dichlormethan liegt auf zu gleichen Teilen besetzten Splitpositionen und bildet nur sehr schwache Kontakte zu den Din-Einheiten von 9. Der kürzeste Abstand wird zwischen C11 und C1a gefunden und beträgt 362 pm (weitere Abstände: C11 - C18 = 372, C11 - C17 = 373 und C11 - C2a = 386 pm).

Die Strukturen der beiden Dipropinspirolactone 22b und 22c wurden durch ihre Einkristallstrukturanalysen bestätigt. Man findet in beiden Fällen (Abb. 3), daß die Benzofuranon-Einheit und die Benzolringe der Xanthen-Einheit exakt planar sind.

Tab. 2. Vergleich der Bindungslängen [pm] in den Lactonringen der Dipropinlactone 22b und 22c

	22b	22c
C14-O23	148.4	146.0
C14-C31	150.9	152.1
O23-C24	136.2	138.8
C24-O25	120.3	119.4
C24-C26	146.8	146.6
C26-C31	138.0	134.8

Die Bindungsabstände im Lactonring sind bei den beiden Derivaten 22b und 22c bei nahezu identischen Winkeln leicht unterschiedlich und weisen eine Alternanz bezüglich der Abweichung von Standardbindungsängen auf (Tab. 2). Man kann die Lockerung der C_{sp^3} -O-Lactonbindung gegenüber dem Normalwert von 143 pm als ein Maß für das Vorliegen zwitterionischer Grenzstrukturen werten. In Fluoranfarbstoffen mit ähnlichem Gerüst sind Werte von 153 pm keine Seltenheit^[10]. Die C_{sp^3} -O-Lactonbindung (C14-O23) ist bei 22b im Vergleich zu 22c etwas verlängert. Dies könnte auf eine Begünstigung zwitterionischer Strukturen durch die elektronenziehenden Substituenten am Xanthengerüst von 22b zurückzuführen sein.

Im Eosin-B-Derivat $22c \cdot CH_2Cl_2$ liegen im Kristallverband (Abb. 4) zwei Spiromoleküle derartig übereinander, daß die Bromatome des einen Moleküls über den Mittelpunkten der Xanthen-Benzolringe des jeweils anderen Spirolactons lokalisiert sind (in der Art eines versetzten Face-to-face-Stackings^[11]). Mit 515 pm (für Br18) bzw. 560 pm (für Br6) liegen diese Abstände jedoch außerhalb der Summe der van der Waals-Radien, so daß hier keine nennenswerten Wechselwirkungen vorliegen dürften. Die Dichlormethanmoleküle sind auf zwei gleichbesetzten Spütlagen außerhalb der Spirolactone angeordnet und zeigen keine Kontakte zu diesen.

Die beiden Spirolactone **22b** und **22c** · CH₂Cl₂ zeigen einen interessanten Unterschied bezüglich der Ausrichtung des Benzofuranonringes. In **22b** liegt dieser auf der konvexen Seite der Xanthen-Einheit, in **22c** · CH₂Cl₂ hingegen auf der konkaven Seite des gleichermaßen gekrümmten Xanthenbausteins. Dies führt im Kristall von **22b** zusammen mit den Propin-Einheiten zur Ausbildung eines Halbhohl-

raums (was man besonders gut am Kalottenmodell, Abb. 3 unten, erkennt), der in $22c \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ fehlt.

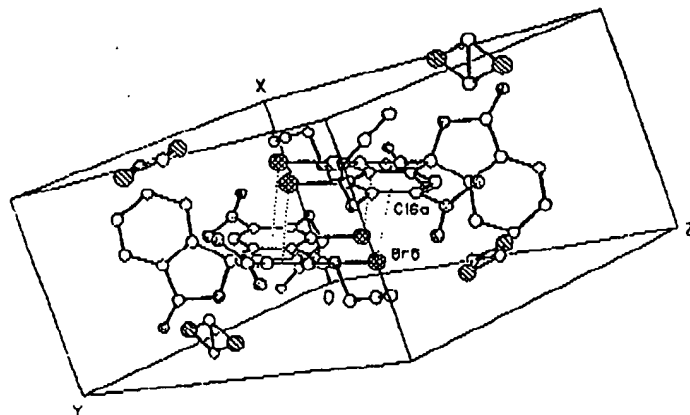


Abb. 4. Elementarzelle von $22c \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$. Ausgewählte Bindungsabstände [pm]; Br6—x(C12a, C13a, C15a-18a) 560, Br18—x(C5a-10a) 515

Das Fernziel, Konkavfarbstoffe als Sensoren zum selektiven Farbnachweis bestimmter Gastverbindungen einzusetzen, kann erst erreicht werden, wenn es gelingt, diesen Farbstofftyp noch gastempfindlicher zu machen. Es bietet sich an, sowohl empfindlichere Chromophore als auch gastselektivere Hohlräume zu entwickeln und geeignet miteinander zu koppeln.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit durch Sachmittel und die Gewährung eines Promotionsstipendiums für R. B.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Mikroskopheitztisch der Firma Reichert, Wien, nicht korrigiert. — **R_f-Werte** wurden unter standardisierten Bedingungen auf DC-Aluminiumfolien Kieselgel 60 F₂₅₄, Nr. 5550 Merck AG, in einer dampfgesättigten Kammer bestimmt. Die Detektion erfolgte durch UV (254 nm) und zusätzlich durch ein Tauchbad aus SbCl₅/CCl₄ (1 : 4 v/v), das die synthetisierten Verbindungen auf charakteristische Weise anfärbt, angegeben in Klammern. — **NMR:** WH-90 (¹H: 90 MHz; ¹³C: 22.6 MHz), AC-200 (¹H: 200.1 MHz; ¹³C: 50.3 MHz), WM-250 (¹H: 250.1 MHz; ¹³C: 62.7 MHz) und WM-400 (¹H: 400.2 MHz; ¹³C: 100.6 MHz) Bruker-Physik AG, Karlsruhe. — **MS:** MS-30 und MS-30, A.E.I., Manchester, 70 eV (DEI). — **FAB-MS:** Concept 1 H, Cratos, Manchester, GB in mNBA (*m*-Nitrobenzylalkohol) als Matrix. — **IR:** Unicam SP 1100 Spektrometer, Pye Unicam Ltd., Cambridge, GB, bzw. IFS-115v-Spektrometer, Bruker-Physik AG, Karlsruhe. — **UV/Vis:** Spektrophotometer 550, Perkin Elmer, Überlingen. — **Elementaranalysen:** Mikroanalytische Abteilung des Instituts für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn. — **Lösungsmittel** wurden nach Standardmethoden gereinigt und sofern notwendig getrocknet. Reagenzien wurden, soweit nicht ausdrücklich erwähnt, in kommerzieller Qualität eingesetzt.

nut, *nut*-6,13,23,30,39,46-Hexaoxaocycl[o]16,16,16,2^{3,4},2^{4,4},2^{9,22},2^{31,34},2^{35,38},2^{7,30}]dohexaconta-2,4,14,16,19,21,31,33,35,37,47,49,51,53,55,57,59,61-octadodecaen-8,10,25,27,41,43-hexain-1,18-diol (1) entsteht durch Einwirkung von Hydroxid-Ionen auf 2. Für analytische Zwecke empfiehlt sich jedoch das folgende Verfahren zur Herstellung



2546

R. Berscheid, M. Nieger, F. Vögtle

lung von kristallisiertem 1: Eine Lösung von 4.89 mg (5.00 μmol) 2 in 0.2 ml CH_2Cl_2 und 0.1 ml DMSO wird nach Zugabe von einem Tropfen H_2O bis zur Entfärbung gerührt (ca. 2 h). Man läßt das Lösungsmittel abdunsten, wobei 1 auskristallisiert, filtriert ab und erhält 1 in farblosen Kristallnadeln. Ausb. 3.46 mg (82%), Schmp. $> 250^\circ\text{C}$, R_f (Hexan/Ether 1:4, v/v, SbCl_5): 0.25 (orange). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 /[D_6]DMSO 2:1, v/v): $\delta = 4.82$ (s, 12H, OCH_3), 6.86 (dd, $J_o = 8.7$, $J_m = 2.5$ Hz, 12H, 3,5-H), 7.21 (dd, $J_o = 8.7$, $J_m = 2.5$ Hz, 12H, 2,6-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 /[D_6]DMSO 2:1, v/v): $\delta = 54.91$ (t, 6C, OCH_3), 69.63 (s, 6C, $\equiv\text{CC}\equiv$), 74.76 (s, 6C, $\equiv\text{CCH}_2$), 79.54 (s, 2H, Ar_2COH), 112.96 (d, 12C, C-3,5), 128.72 (d, 12C, C-2,6), 140.99 (s, 6C, C-1), 155.33 (s, 6C, C-4). — FAB-MS: $m/z = 821.3$ [M^+].

4,4'-Bis(2-propyloxy)benzophenon (8): 12.85 g (60.0 mmol) 4,4'-Dihydroxybenzophenon (7) werden in 125 ml Aceton gelöst und 21.4 ml (240 mmol) 3-Brom-1-propin sowie langsam 23.22 g (168 mmol) fein gepulvertes Kaliumcarbonat zugegeben. Anschließend wird 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Reaktionsmischung mit 150 ml H_2O und 150 ml CHCl_3 versetzt, geschüttelt, und die Phasen werden getrennt. Die wäßrige Phase wird noch dreimal mit 100 ml CHCl_3 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden dreimal mit 100 ml 10proz. Natronlauge und einmal mit 100 ml ges. NaCl -Lösung gewaschen. Es wird mit MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Man erhält 16.63 g (95%) 8 als reines, farbloses Pulver mit Schmp. 86°C . R_f (Hexan/Ether 1:4, v/v, SbCl_5): 0.49 (gelb). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.46$ (t, $J = 2.5$ Hz, 2H, $\equiv\text{CH}$), 4.73 (d, $J = 2.5$ Hz, 4H, OCH_2), 7.00 (dd, $J_o = 9.0$, $J_m = 2.0$ Hz, 4H, 3,5-H), 7.78 (dd, $J_o = 9.0$, $J_m = 2.0$ Hz, 4H, 2,6-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 55.90$ (t, 2C, OCH_2), 76.19 (d, 2C, $\equiv\text{CH}$), 77.91 (s, 2C, $\equiv\text{CCH}_2$), 114.42 (d, 4C, C-3,5), 131.45 (s, 2C, C-1), 132.19 (d, 4C, C-2,6), 160.77 (s, 2C, C-4), 194.34 (s, 1C, C=O). — MS (70 eV): m/z (%) = 290 (32) [M^+], 251 (6) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_5$], 223 (8) [$251 - \text{CO}$], 195 (1) [$223 - \text{CO}$], 159 (100) [$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2^+$], 131 (12) [$159 - \text{CO}$], 121 (17) [$159 - \text{C}_3\text{H}_5$], 103 (9). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3360 s, 3330 s ($\equiv\text{C}-\text{H}$), 2140 m ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1655 s ($\text{C}=\text{O}$), 1615 vs, 1520 s, 1463 w, 1454 w, 1425 m (OCH_2), 1388 m, 1330 s, 1308 s, 1260 s ($\text{Ar}-\text{O}$), 1187 s, 1137 s, 1025 vs ($\text{R}-\text{O}$), 973 m, 961 m, 942 s, 860 s, 783 s, 655 s. — UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (e) = 223 nm (32440), 285 (42915).

$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_3$ Ber. 290.0943 Gef. 290.0944 (MS)

Ber. C 78.61 H 4.86 Gef. C 77.46 H 4.73

2,9,19,26-Tetraoxapentacyclo[30.2.2. 10,15 . 2,17,20 . 2,17,20]dotetraconta-1,10,12,15,17,27,29,32,35,37,39,41-dodecaen-4,6,21,23-tetraen-14,31-dion (9): 10.0 g (50.0 mmol) $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ werden in einem Gemisch aus 600 ml frisch destilliertem Pyridin und 25 ml frisch destilliertem Acetonitril unter Ar auf 60°C erwärmt. Nun tropft man eine Lösung von 2.90 g (10.0 mmol) 8 in 125 ml frisch destilliertem Pyridin mit einer konstanten Geschwindigkeit von 0.1 ml s^{-1} zu und rührt anschließend noch 1 h bei 60°C . Die erkaltete Reaktionsmischung wird mit 1 l H_2O verdünnt, der Niederschlag mit einer Fritte abgetrennt, mit 250 ml H_2O gewaschen und im Exsikkator getrocknet. Der trockene, beigefarbene pulverige Feststoff wird an Kieselgel (63–100 μm , Eluent: Cyclohexan/THF 3:7, v/v) grob getrennt und ein zweites Mal an Kieselgel (63–100 μm) mit CH_2Cl_2 als Laufmittel chromatographiert. Die das Produkt enthaltenden Fraktionen werden i. Vak. vom Lösungsmittel befreit und zur Entfernung von clathratartig eingeschlossenem CH_2Cl_2 pulverisiert (vorsichtig, da sich 9 leicht elektrostatisch auflädt) und erneut i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.97 g (34%), farbloses Pulver, Zers. $> 220^\circ\text{C}$, R_f (Hexan/Ether 1:4, v/v, SbCl_5): 0.27 (gelb). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.85$ (s, 8H, OCH_2), 6.97 (dd, $J_o = 9.0$, $J_m = 2.0$ Hz, 8H, 3,5-H), 7.80 (dd, $J_o = 9.0$, $J_m = 2.0$ Hz, 8H, 2,6-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 55.91$ (t, 4C, OCH_2), 71.40 (s, 4C, $\equiv\text{CC}\equiv$),

74.27 (s, 4C, $\equiv\text{CCH}_2$), 114.49 (d, 8C, C-3,5), 131.57 (s, 4C, C-1), 132.36 (d, 8C, C-2,6), 160.44 (s, 4C, C-4), 194.19 (s, 2C, C=O). — MS (70 eV): $m/z = 376$ (1) [M^+], 455 (0.05) [$\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2$], 363 (1) [$\text{M}^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2$], 288 (1.5), 214 (16) [$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2^+$], 185 (1), 157 (1), 121 (100) [$214 - \text{C}_6\text{H}_5\text{O}$], 93 (10). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2256 w ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1655 m ($\text{C}=\text{O}$), 1601 vs, 1576 m, 1504 m, 1446 w, 1418 w (OCH_2), 1367 w, 1308 m, 1283 m, 1265 s ($\text{Ar}-\text{O}$), 1222 m, 1170 s, 1165 m, 1140 w, 1038 s ($\text{R}-\text{O}$), 940 m, 860 m, 775 m. — UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (e) = 223 nm (65340), 285 (80390).

Clathrat 9 · CH_2Cl_2 : 9 wird aus Dichlormethan umkristallisiert; beim Eindampfen des Lösungsmittels kristallisiert 9 · CH_2Cl_2 aus. Zers. $> 220^\circ\text{C}$. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5.32$ (s, 2H, CH_2Cl_2), 4.85 (s, 8H, OCH_2), 6.97 (dd, $J_o = 9.0$, $J_m = 2.0$ Hz, 8H, 3,5-H), 7.80 (dd, $J_o = 9.0$, $J_m = 2.0$ Hz, 8H, 2,6-H). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2257 w ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1644 m ($\text{C}=\text{O}$), 1600 vs, 1577 m, 1502 m, 1455 w (CH_2Cl_2), 1446 w, 1418 w (OCH_2), 1366 w, 1306 m, 1284 m, 1262 s ($\text{Ar}-\text{O}$), 1220 s, 1166 s, 1149 m, 1021 s ($\text{R}-\text{O}$), 929 m, 851 m, 768 m, 732 w (CH_2Cl_2). — Röntgenstrukturanalyse s. Abb. 1 und 2 sowie Tab. 3 und 4.

$\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{O}_6$ (661.5) Ber. C 70.81 H 3.96 Gef. C 71.12 H 4.01

14,31-Bis(4-methoxyphenyl)-2,9,19,26-tetraoxapentacyclo[30.2.2. 10,15 . 2,17,20 . 2,17,20]dotetraconta-1,10,12,15,17,27,29,32,35,37,39,41-dodecaen-4,6,21,23-tetraen-14,31-diol (10): Zur Herstellung der Grignard-Verbindung wird unter Argonschutz zu 58 mg (2.40 mmol) Magnesiumspänen langsam eine Lösung von 0.30 ml (2.40 mmol) 4-Bromanisol in 15 ml wasserfreiem Ether getropft. Anschließend wird noch 30 min unter Rückfluß erhitzt. Nun werden 577 mg (1.00 mmol) gut getrocknetes, Dichlormethan-freies 9 in fester Form portionsweise unter Schutzgas eingetragen, und anschließend wird erneut 1 h unter Rückfluß erhitzt. Zur Aufarbeitung wird die erkaltete Reaktionsmischung auf ca. 10 g Eis geschüttet und mit 25 ml ges. NH_4Cl -Lösung versetzt. Anschließend wird mit 50 ml H_2O verdünnt, mit 50 ml CH_2Cl_2 versetzt, und die Phasen werden getrennt. Die wäßrige Phase wird dreimal mit 50 ml CH_2Cl_2 extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen werden nacheinander dreimal mit 50 ml ges. NaHSO_4 -Lösung, dreimal mit 50 ml ges. NaHCO_3 -Lösung, einmal mit 50 ml H_2O und zweimal mit 50 ml ges. NaCl -Lösung gewaschen. Nach Trocknen mit Na_2SO_4 wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das rötliche Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (63–100 μm , Eluent: Cyclohexan/Aceton 9:1, später 4:1 und 7:3, v/v) getrennt. Man erhält 228 mg (29%) 10 als farblosen, analytisch reinen Feststoff mit Schmp. $> 250^\circ\text{C}$, R_f (Hexan/Ether 1:4, v/v, SbCl_5): 0.21 (orange). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.75$ (s, 6H, OCH_3), 4.69 (s, 8H, OCH_2), 6.79 (dd, $J_o = 8.5$, $J_m = 2.5$ Hz, 4H, 3,5-H), 6.82 (dd, $J_o = 9.0$, $J_m = 2.5$ Hz, 8H, 3',5'-H), 7.15 (dd, $J_o = 9.0$, $J_m = 2.5$ Hz, 8H, 2',6'-H), 7.16 (dd, $J_o = 8.5$, $J_m = 2.5$ Hz, 4H, 2,6-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 55.24$ (q, 2C, OCH_3), 56.14 (t, 4C, OCH_2), 71.05 (s, 4C, $\equiv\text{CC}\equiv$), 74.74 (s, 4C, $\equiv\text{CCH}_2$), 81.03 (d, 4C, Ar_2COH), 113.14 (d, 4C, C-3,5), 113.97 (d, 8C, C-3',5'), 129.06 (d, 4C, C-2,6), 129.15 (d, 8C, C-2',6'), 139.60 (s, 2C, C-1), 140.80 (s, 4C, C-1'), 156.33 (s, 4C, C-4'), 158.51 (s, 2C, C-4). — FAB-MS: $m/z = 793.3$ [$\text{M}^+ + \text{H}$], 775.3 [$\text{M}^+ - \text{OH}$].

$\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{O}_8$ (792.9) Ber. C 78.27 H 5.08 Gef. C 78.30 H 5.04

1,18-Bis(4-methoxyphenyl)-2,9,19,26-tetraoxapentacyclo[30.2.2. 10,15 . 2,17,20 . 2,17,20]dotetraconta-1,10,12,15,17,27,29,32,35,37,39,41-dodecaen-4,6,21,23-tetraen-14,31-diylum-bis(tetrafluoroborat) (11): 79.3 mg (0.10 mmol) 10 werden in 2.0 ml Acetanhydrid unter Ar gelöst, und die Lösung wird auf 0°C abgekühlt. Nun werden langsam 0.12 ml (1.0 mmol) 50proz. wäßrige HBF_4 unter Rühren zugegeben, wobei sich die Lösung orange färbt. Nachdem 30 min bei 0°C gerührt wurde, werden 25 ml eiskalter Ether zugesetzt, und 1 h



2547

Konkave Farbstoffmoleküle vom Triphenylmethan-Typ

wird bei 0°C gerührt. Der ausgefallene orangefarbene Feststoff (11) wird abgesaugt, mit wenig kaltem Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Man erhält 52.4 mg (56%) 11 als orangefarbenen Feststoff mit Schmp. >250°C, R_f (Ethanol, SbCl₅): 0.63 (rot). — ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 4.10 (s, 6H, OCH₃), 5.09 (s, 8H, OCH₂), 7.30 (dd, $J_o = 8.5$, $J_m = 2.5$ Hz, 4H, 2,6-H), 7.33 (dd, $J_o = 9.0$, $J_m = 2.5$ Hz, 8H, 2',6'-H), 7.57 (dd, $J_o = 9.0$, $J_m = 2.5$ Hz, 8H, 3',5'-H), 7.59 (dd, $J_o = 8.5$, $J_m = 2.5$ Hz, 4H, 3,5-H). — ¹³C-NMR (CD₂Cl₂/[D₆]DMSO): δ = 57.02 (q, 2C, OCH₃), 57.92 (t, 4C, OCH₂), 72.18 (s, 4C, =CC=), 73.91 (s, 4C, =CCH₂), 116.55 (d, 4C, C-3,5), 117.32 (d, 8C, C-3',5'), 131.87 (s, 2C, C-1), 133.10 (s, 4C, C-1'), 142.72 (d, 4C, C-2,6), 143.21 (d, 8C, C-2',6'), 168.57 (s, 4C, C-4'), 170.36 (s, 2C, C-4), 192.01 (s, 2C, Ar₃C⁺). — MS (C₃₂H₃₀O₈⁺ + 2 BF₄⁻) (70 eV): m/z (%) = 68 [BF₄⁻], 49 [BF₄⁻]. — FAB-MS (C₃₂H₃₀O₈⁺ + 2 BF₄⁻): m/z = 910.3 [Kation⁺ + m-O₂N(C₆H₄)CH₂O⁻], 759.3 [Kation⁺ + H], — UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (ε) = 483 nm (102000).

out, out-1-Ethoxy-18-methyl-6,13,23,30,39,46-hexaoxaoctacyclo[16.16.16.2^{1,3}.2^{14,17}.2^{19,22}.2^{21,24}.2^{23,26}.2^{25,28}]dohexaconta-2,4,14,16,19,21,31,33,35,37,47,49,51,53,55,57,59,61-octadecaen-8,10,25,27,41,43-hexain-14: 3.60 g (18.0 mmol) Cu(OAc)₂ · H₂O werden in einer Lösung aus 120 ml Acetonitril und 5 ml Pyridin auf 60°C erwärmt. Zu dieser Mischung tropft man eine Lösung aus 210 mg (1.00 mmol) 12 und 225 mg (1.00 mmol) 13 in 25 ml Pyridin mit einer konstanten Geschwindigkeit von 0.1 ml s⁻¹. Nach beendeter Zugabe wird noch 1 h bei 60°C gerührt und die erkaltete Reaktionsmischung mit 250 ml H₂O versetzt. Man filtriert vom ausgefallenen Niederschlag ab, wäscht mit 250 ml H₂O nach und trocknet im Exsikkator. Man erhält 0.39 g eines beigen Pulvers, das auf 1.0 g Kieselgel aufgezogen wird und säulenchromatographisch (50 g Kieselgel 63–100 µm, Eluent: Cyclohexan/Ether 1:3, v/v) getrennt wird. Die das Produkt enthaltenden Fraktionen werden i. Vak. vom Lösungsmittel befreit, und man erhält 61 mg (14%) 14 als farblosen Feststoff mit Schmp. >250°C. Die ebenfalls entstandenen Makrobicyclen 15 und 16 wurden nicht isoliert; für sie stehen gezielte Synthesen zur Verfügung.^[16] R_f (Hexan/Ether 1:4, v/v, SbCl₅): 0.52 (braunorange). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.20 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, OCH₂CH₃), 2.10 (s, 3H, CH₃), 3.05 (q, $J = 7.0$ Hz, 2H, OCH₂CH₃), 4.76 (s, 12H, OCH₂C≡ und OCH₂C≡), 6.87 (dd, $J_o = 9.0$, $J_m = 2.0$ Hz, 6H, 3,5-H), 6.96 (dd, $J_o = 8.8$, $J_m = 2.4$ Hz, 6H, 3',5'-H), 7.07 (dd, $J_o = 9.0$, $J_m = 2.0$ Hz, 6H, 2,6-H), 7.38 (dd, $J_o = 8.8$, $J_m = 2.4$ Hz, 6H, 2',6'-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 15.37 (q, 1C, OCH₂CH₃), 30.89 (q, 1C, Ar₃CCH₃), 50.83 (s, 1C, Ar₃CCH₃), 55.65 (t, 3C, OCH₂C≡), 55.92 (t, 3C, OC'H₂C≡), 58.96 (t, 1C, OCH₂CH₃), 70.78 (s, 3C, =CC=), 71.14 (s, 3C, =CC=), 74.84* (s, 3C, =C'CH₂), 74.93* (s, 3C, =CCH₂), 85.32 (s, 1C, Ar₃COEt), 113.98* (d, 6C, C-3',5'), 114.10* (d, 6C, C-3,5), 129.84 (d, 6C, C-2,6), 130.13 (d, 6C, C-2',6'), 137.80 (s, 3C, C-1'), 142.67 (s, 3C, C-1), 155.42 (s, 3C, C-4), 156.22 (s, 3C, C-4'). — FAB-MS: m/z = 865.4 [M⁺ + H], 849.3 [M⁺ - CH₃], 836.4 [M⁺ - C₂H₅], 819.4 [M⁺ - OC₂H₅].

C₃₀H₄₄O, (865.0) Ber. C 82.59 H 5.13 Gef. C 82.30 H 5.15

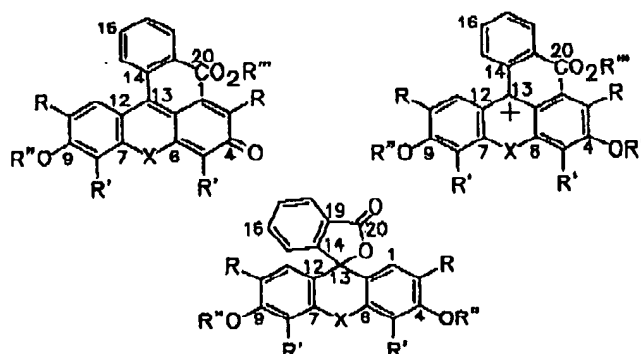
out, out-18-Methyl-6,13,23,30,39,46-hexaoxaoctacyclo[16.16.16.2^{1,3}.2^{14,17}.2^{19,22}.2^{21,24}.2^{23,26}.2^{25,28}]dohexaconta-2,4,14,16,19,21,31,33,35,37,47,49,51,53,55,57,59,61-octadecaen-8,10,25,27,41,43-hexain-1-ol (17): Eine Lösung von 9.07 mg (10.0 µmol) 18 in 0.4 ml CH₂Cl₂ und 0.2 ml DMSO wird nach Zugabe von 1 Tropfen H₂O bis zur Entfärbung gerührt (ca. 2 h). Man läßt das Lösungsmittel abdampfen, bis 17 auskristallisiert, filtriert ab und erhält 7.13 mg (85%) 17 in farblosen Kristallnadeln, Schmp. >250°C, R_f (Hexan/Ether 1:4, v/v, SbCl₅): 0.39 (braunorange). — ¹H-NMR (CD₂Cl₂/[D₆]DMSO 2:1, v/v): δ = 2.12 (s, 3H, CH₃), 4.78 (s, 6H, OCH₂C≡), 4.81 (s, 6H, OCH₂C≡), 6.85 (dd, $J_o = 9.0$, $J_m = 2.1$ Hz, 6H, 3,5-H), 6.87 (dd, $J_o = 8.8$, $J_m = 2.5$ Hz, 6H, 3',5'-H), 7.07 (dd, $J_o = 9.0$, $J_m =$

2.1 Hz, 6H, 2,6-H), 7.22 (dd, $J_o = 8.8$, $J_m = 2.5$ Hz, 6H, 2',6'-H). — ¹³C-NMR (CD₂Cl₂/[D₆]DMSO 2:1, v/v): δ = 31.03 (q, 1C, Ar₃CCH₃), 51.02 (s, 1C, Ar₃CCH₃), 54.93 (t, 3C, OC'H₂C≡), 55.79 (t, 3C, OCH₂C≡), 69.61 (s, 3C, =CC=), 70.83 (s, 3C, =CC=), 74.80 (s, 3C, =C'CH₂), 75.98 (s, 3C, =CCH₂), 79.46 (s, 1H, Ar₃COH), 112.95 (d, 6C, C-3',5'), 114.15 (d, 6C, C-3,5), 128.76 (d, 6C, C-2',6'), 129.94 (d, 6C, C-2,6), 141.11 (s, 3C, C-1'), 142.65 (s, 3C, C-1), 155.36* (s, 3C, C-4), 155.47* (s, 3C, C-4'). — FAB-MS: m/z = 837.3 [M⁺ + H], 821.3 [M⁺ - CH₃], 819.3 [M⁺ - OH].

C₃₇H₄₀O, (836.9) Ber. C 81.80 H 4.82 Gef. C 81.65 H 4.84

out-18-Methyl-6,13,23,30,39,46-hexaoxaoctacyclo[16.16.16.2^{1,3}.2^{14,17}.2^{19,22}.2^{21,24}.2^{23,26}.2^{25,28}]dohexaconta-2,4,14,16,19,21,31,33,35,37,47,49,51,53,55,57,59,61-octadecaen-8,10,25,27,41,43-hexain-1-ylum-tetrafluoroborat (18): 86.5 mg (0.10 mmol) 14 werden unter Ar in 2.0 ml Acetanhydrid gelöst. Die Lösung wird auf 0°C abgekühlt. Nun werden langsam 60 µl (0.48 mmol) 50proz. wäßrige HBF₄ unter Rühren zugegeben, wobei sich die Lösung orange färbt. Nachdem 30 min bei 0°C gerührt wurde, werden 25 ml eiskalter Ether zugesetzt, und 1 h wird bei 0°C gerührt. Der ausgefallene orangefarbene Feststoff (18) wird abgesaugt, mit wenig kaltem Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Man erhält 65.7 mg (72%) 18 als orangefarbenen Feststoff mit Schmp. >250°C, R_f (Ethanol, SbCl₅): 0.60 (braunorange). — ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 2.08 (s, 3H, CH₃), 4.77 (s, 6H, OCH₂), 5.06 (s, 6H, OCH₂), 6.89 (dd, $J_o = 9.0$, $J_m = 2.0$ Hz, 6H, 3,5-H), 7.08 (dd, $J_o = 9.0$, $J_m = 2.0$ Hz, 6H, 2,6-H), 7.30 (dd, $J_o = 9.0$, $J_m = 2.5$ Hz, 6H, 2',6'-H), 7.53 (dd, $J_o = 9.0$, $J_m = 2.5$ Hz, 6H, 3',5'-H). — ¹³C-NMR (CD₂Cl₂): δ = 30.97 (q, 1C, Ar₃CCH₃), 50.84 (s, 1C, Ar₃CCH₃), 55.71 (t, 3C, OCH₂C≡), 57.96 (t, 3C, OC'H₂C≡), 70.79 (s, 3C, =CC=), 72.24 (s, 3C, =CC=), 73.91 (s, 3C, =C'CH₂), 74.98 (s, 3C, =CCH₂), 114.09 (d, 6C, C-3,5), 117.44 (d, 6C, C-3',5'), 129.85 (d, 6C, C-2,6), 133.13 (s, 3C, C-1'), 142.68 (s, 3C, C-1), 143.50 (d, 6C, C-2',6'), 155.42 (s, 3C, C-4), 168.54 (s, 3C, C-4'), 193.36 (s, 1C, Ar₃C⁺). — FAB-MS (C₃₇H₃₉O₈⁺ BF₄⁻): m/z = 838.4 [Kation⁺ + F], 819.4 [Kation⁺], 804.4 [Kation⁺ - CH₃]. — MS (C₃₇H₃₉O₈⁺ BF₄⁻): m/z = 68 [BF₄⁻], 49 [BF₄⁻]. — UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (ε) = 263 nm (15100), 476 (45300).

Im folgenden für die NMR-Zuordnungen verwendete Atom-Numerierung:



3,3-Bis[4-(2-propyloxy)phenyl]phthalide (22a): Eine Lösung von 3.18 g (10.0 mmol) Phenolphthalein (19a) in 25 ml Ethanol wird nach Zugabe von 3.87 g (28.0 mmol) feingepulvertem Kaliumcarbonat, 2 Siedesteinen und 3.57 ml (40.0 mmol) 3-Brom-1-propin 1 h unter Rückfluß erhitzt. Die zunächst lilafarbene Lösung verfärbt sich dabei über ultraviolett nach beigefarben. Die Reaktionsmischung wird nach dem Erkalten mit 50 ml H₂O versetzt und dreimal mit 50 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wer-



2548

R. Berscheid, M. Nieger, F. Vögtle

den zweimal mit 50 ml 10proz. Natronlauge gewaschen und mit MgSO_4 getrocknet. Man entfährt das Lösungsmittel i. Vak. und erhält 3.78 g (96%) eines ^1H -NMR-reinen, schwach gelblichen bläulichen Feststoffs (22a), der zur weiteren Synthese nicht zusätzlich gereinigt zu werden braucht. Für analytische Zwecke wurde eine kleine Probe säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel 63–100 μm , Eluent: Cyclohexan/Ether 1:1, v/v), was zu einem farblosen Feststoff führt. R_f (Hexan/Ether 1:4, v/v, SbCl_5): 0.40 (rosa). — ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 2.51 (t, J = 2.4 Hz, 2H, $=\text{CH}_2$), 4.65 (d, J = 2.4 Hz, 4H, OCH_2), 6.90 (dd, J_a = 9.0, J_m = 2.5 Hz, 4H, 3,3,8,10-H), 7.24 (dd, J_a = 9.0, J_m = 2.5 Hz, 4H, 2,6,7,11-H), 7.51 (ddd, J_a = 7.8, J_m = 1.0, J_p = 0.8 Hz, 1H, 15-H), 7.52 (ddd, J_a = 7.8, J_o = 7.2, J_m = 1.0 Hz, 1H, 17-H), 7.67 (ddd, J_a = 7.8, J_o = 7.2, J_m = 1.2 Hz, 1H, 16-H), 7.90 (ddd, J_a = 7.8, J_m = 1.2, J_p = 0.8 Hz, 1H, 18-H). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 55.77 (t, 2C, OCH_2), 75.86 (d, 2C, $=\text{CH}$), 78.25 (s, 2C, $=\text{CCH}_2$), 91.38 (s, 1C, C-13), 114.66 (d, 4C, C-3,5,8,10), 124.02 (d, 1C, C-15), 125.48 (s, 1C, C-19), 125.96 (d, 1C, C-18), 128.54 (d, 4C, C-2,6,7,11), 129.29 (d, 1C, C-17), 133.89 (s, 2C, C-1,12), 134.18 (d, 1C, C-16), 152.33 (s, 1C, C-14), 157.59 (s, 2C, C-4,9), 169.76 (s, 1C, C-20). — MS (70 eV): m/z (%) = 394 (54) [M^+], 355 (1.5) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_5$], 350 (8) [$\text{M}^+ - \text{CO}_2$], 311 (100) [$350 - \text{C}_3\text{H}_5$], 283 (13) [$311 - \text{CO}$], 272 (7) [$311 - \text{C}_3\text{H}_5$], 263 (24) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_5\text{O}$], 244 (9), 235 (4) [$311 - \text{C}_6\text{H}_4$], 215 (19), 196 (5) [$235 - \text{C}_3\text{H}_5$], 168 (5) [$196 - \text{CO}$], 159 (26), 131 (5) [$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$]. $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{O}_4$ Ber. 394.1205 Gef. 394.1208 (MS)

3',6'-Bis(2-propinyloxy)spiro[phthalid-3,9'-xanthen] (22b) und **20b**: 33.24 g (100 mmol) Fluorescein (19b) werden zusammen mit 38.7 g (280 mmol) feingepulvertem Kaliumcarbonat und 35 ml (400 mmol) 3-Brom-1-propan in 200 ml DMF 2 h bei 60°C erwärmt. Nach Erkalten wird die Reaktionsmischung mit 600 ml H_2O verdünnt, der farbige Niederschlag an einer Fritte abfiltriert, mit 500 ml H_2O gewaschen und 1 d bei 60°C i. Wasserstrahlvak. getrocknet. Der getrocknete Feststoff besteht laut ^1H -NMR aus einem ca. 9:1-Gemisch der beiden Konstitutionsisomere **20b** und **22b**. Das erwünschte farblose Isomere **22b** wird an einer kurzen Filtersäule (Kieselgel 63–100 μm) mit CH_2Cl_2 eluiert, wonach man einen nur noch schwach gefärbten Feststoff erhält. Nach Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 erhält man 3.87 g (9.5%) des Spirolacton-Isomeren **22b** in analytisch reinen, farblosen würfelförmigen Kristallen. Zur Gewinnung des auf der Filtersäule zurückgebliebenen Propinester-Isomeren **20b** kocht man den orangenen Rückstand in Aceton auf, filtriert von Kieselgelresten ab und kristallisiert aus CH_2Cl_2 um. Ausb. 31.2 g (76%) **20b** in reiner, kristalliner Form.

20b: Schmp. 200°C, oranger Feststoff (CH_2Cl_2). R_f (Ethanol, SbCl_5): 0.62 (orange). — ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 2.31 (t, J = 2.4 Hz, 1H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{CH}$), 2.59 (t, J = 2.4 Hz, 1H, $\text{ArOCH}_2\text{C}=\text{CH}$), 4.53 (dd, 3J = 15.5, 4J = 2.4 Hz, 1H, CO_2CH_2), 4.58 (dd, 3J = 15.5, 4J = 2.4 Hz, 1H, CO_2CH_2), 4.75 (d, J = 2.4 Hz, 2H, ArOCH_2), 6.40 (d, J_m = 2.0 Hz, 1H, 8-H), 6.49 (dd, J_a = 9.8, J_m = 2.0 Hz, 1H, 10-H), 6.76 (dd, J_a = 9.0, J_m = 2.4 Hz, 1H, 3-H), 6.81 (d, J_a = 9.8 Hz, 1H, 11-H), 6.87 (d, J_a = 9.0 Hz, 1H, 2-H), 7.02 (d, J_m = 2.4 Hz, 1H, 5-H), 7.30 (ddd, J_a = 7.6, J_m = 1.4, J_p = 0.6 Hz, 1H, 15-H), 7.65 (ddd, J_a = 7.8, J_o = 7.7, J_m = 1.4 Hz, 1H, 17-H), 7.73 (ddd, J_a = 7.7, J_o = 7.6, J_m = 1.4 Hz, 1H, 16-H), 8.23 (ddd, J_a = 7.8, J_m = 1.4, J_p = 0.6 Hz, 1H, 18-H). — MS (70 eV): m/z (%) = 408 (100) [$\text{M}^+ + \text{H}$], 380 (1) [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 369 (10) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_5$], 325 (66) [$\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{C}_3\text{H}_5$], 309 (24) [$364 - \text{OC}_3\text{H}_5$], 297 (52) [$325 - \text{CO}$], 286 (24) [$325 - \text{C}_3\text{H}_5$], 258 (24) [$286 - \text{CO}$]. $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{O}_5$ Ber. 408.0998 Gef. 408.1004 (MS)

Ber. C 76.46 H 3.95 Gef. C 76.61 H 4.02

22b: Schmp. 193°C, farblose Kristalle (CH_2Cl_2). R_f (Hexan/Ether 1:4, v/v, SbCl_5): 0.40 (gelb). — ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 2.55 (t, J =

2.4 Hz, 2H, $=\text{CH}_2$), 4.70 (d, J = 2.4 Hz, 4H, OCH_2), 6.66 (dd, J_a = 8.8, J_m = 2.4 Hz, 2H, 3,10-H), 6.70 (dd, J_a = 8.8, J_p = 0.5 Hz, 2H, 2,11-H), 6.86 (dd, J_m = 2.4, J_p = 0.5 Hz, 2H, 5,8-H), 7.15 (ddd, J_a = 7.5, J_m = 1.2, J_p = 0.8 Hz, 1H, 15-H), 7.60 (ddd, J_a = 7.5, J_o = 7.3, J_m = 1.2 Hz, 1H, 16-H), 7.65 (ddd, J_a = 7.5, J_o = 7.3, J_m = 1.4 Hz, 1H, 17-H), 8.00 (ddd, J_a = 7.5, J_m = 1.4, J_p = 0.8 Hz, 1H, 18-H). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 56.04 (t, 2C, OCH_2), 76.23 (d, 2C, $=\text{CH}$), 77.90 (s, 2C, $=\text{CCH}_2$), 82.88 (s, 1C, C-13), 102.12 (d, 2C, C-5,8), 112.14 (s, 2C, C-1,12), 112.18 (d, 2C, C-3,10), 123.99 (d, 1C, C-15), 125.07 (d, 1C, C-18), 126.75 (s, 1C, C-19), 129.24 (d, 2C, C-2,11), 129.82 (d, 1C, C-17), 135.10 (d, 1C, C-16), 152.34 (s, 2C, C-6,7), 153.04 (s, 1C, C-14), 159.18 (s, 2C, C-4,9), 169.37 (s, 1C, C-20). — MS (70 eV): m/z (%) = 408 (2) [$\text{M}^+ + \text{H}$], 364 (71) [$\text{M}^+ - \text{CO}_2$], 325 (100) [$364 - \text{C}_3\text{H}_5$], 309 (40) [$364 - \text{OC}_3\text{H}_5$], 297 (32) [$325 - \text{CO}$], 286 (35) [$325 - \text{C}_3\text{H}_5$], 258 (24) [$286 - \text{CO}$]. — IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 3350 w (=C-H), 2070 w (C \equiv C), 1779 vs (C=O), 1625 s, 1587 m, 1515 s, 1470 w, 1434 s (OCH_2), 1342 m, 1290 m (Ester-C=O), 1252 s (Ar-O), 1202 s, 1128 s (Ester-CO $_2$), 1145 s (R-O), 992 w, 933 s, 850 s, 770 m, 695 s, 650 s. — UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (e) = 228 nm (56790), 273 (8470). — Röntgenstrukturanalyse s. Abb. 3 sowie Tab. 2, 3 und 5.

 $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{O}_5$ Ber. 408.0998 Gef. 408.0981 (MS)

4',5'-Dihydro-2',7'-dinitro-3',6'-bis(2-propinyloxy)spiro[phthalid-3,9'-xanthen] (**22c** · CH_2Cl_2) und **21c**: 25 g (40 mmol) Eosin B, Dinatriumsalz (**19c**) werden zusammen mit 15.0 g (110 mmol) feingepulvertem Kaliumcarbonat und 14 ml (160 mmol) 3-Brom-1-propan in 100 ml DMF 2 h bei 60°C erwärmt. Nach Erkalten wird die Reaktionsmischung mit 250 ml H_2O verdünnt, der farbige Niederschlag an einer Fritte abfiltriert, mit 200 ml H_2O gewaschen und 1 d bei 60°C i. Wasserstrahlvak. getrocknet. Der getrocknete Feststoff wird an einer kurzen Filtersäule (Kieselgel 63–100 μm) mit CH_2Cl_2 eluiert, wonach man einen nur noch schwach gefärbten Feststoff erhält. Nach Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 erhält man 2.57 g (9.0%) des Spirolacton-Isomeren **22c** · CH_2Cl_2 in analytisch reinen, farblosen Kristallen. Zur Gewinnung des auf der Filtersäule zurückgebliebenen Propinester-Isomeren **21c** kocht man den farbigen Rückstand in Aceton auf, filtriert von Kieselgelresten ab und kristallisiert aus CH_2Cl_2 um. Man erhält 20.3 g (75%) **21c** in reiner kristalliner Form.

21c: Schmp. > 300°C, grünlich glänzende Kristalle (CH_2Cl_2). R_f (Ethanol, SbCl_5): 0.64 (ohne SbCl_5 : rosafärblich, mit SbCl_5 : orange). — ^1H -NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 3.32 (t, J = 2.4 Hz, 1H, $=\text{CH}_2$), 4.71 (d, J = 2.4 Hz, 2H, CO_2CH_2), 7.00 (s, 2H, 2-, 11-H), 7.57 (ddd, J_a = 7.2, J_m = 1.1, J_p = 0.8 Hz, 1H, 15-H), 7.82 (ddd, J_a = 8.1, J_o = 7.2, J_m = 1.1 Hz, 1H, 17-H), 7.92 (ddd, J_a = 8.1, J_o = 7.4, J_m = 1.1 Hz, 1H, 16-H), 8.20 (ddd, J_a = 7.4, J_m = 1.1, J_p = 0.8 Hz, 1H, 18-H). — FAB-MS: m/z = 616.8 [$\text{M}^+ + \text{H}$].

22c · CH_2Cl_2 : Schmp. 198°C, farblose Kristalle (CH_2Cl_2). R_f (Hexan/Ether 1:4, v/v, SbCl_5): 0.51 (gelb). — ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 2.43 (t, J = 2.4 Hz, 2H, $=\text{CH}_2$), 4.81 (d, J = 2.4 Hz, 4H, OCH_2), 5.14 (s, 2H, CH_2Cl_2), 7.07 (ddd, J_a = 7.8, J_m = 1.7, J_p = 0.9 Hz, 1H, 15-H), 7.10 (s, 2H, 2,11-H), 7.64 (ddd, J_a = 8.2, J_o = 7.8, J_m = 1.4, 1H, 16-H), 7.67 (ddd, J_a = 8.2, J_o = 7.2, J_m = 1.7, 1H, 17-H), 7.99 (ddd, J_a = 7.2, J_m = 1.4, J_p = 0.9, 1H, 18-H). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 62.56 (t, 2C, OCH_2), 77.20 (d, 2C, $=\text{CH}$), 78.28 (s, 2C, $=\text{CCH}_2$), 79.30 (s, 1C, C-13), 111.14 (s, 2C, C-1,12), 116.87 (s, 2C, C-5,8), 123.53 (d, 1C, C-15), 123.81 (d, 2C, C-2,11), 125.54 (s, 1C, C-19), 126.59 (d, 1C, C-18), 131.73 (d, 1C, C-17), 136.49 (d, 1C, C-16), 142.19 (s, 2C, C-3,10), 150.02 (s, 2C, C-6,7), 151.14 (s, 2C, C-4,9), 151.23 (s, 1C, C-14), 167.36 (s, 1C, C-20). — FAB-MS: m/z = 654.8 [$\text{M}^+ + \text{H}$]. — Röntgenstrukturanalyse s. Abb. 3 und 4 sowie Tab. 2, 3 und 6.

Konkave Farbstoffmoleküle vom Triphenylmethan-Typ

Dl-[2,9,19,26]-[2,9,19,26]-tetraoxaperyacyclo[30.2.2.^{10,13}.^{21,10}.^{22,20}]dodecaconta-1,10,12,15,17,27,29,32,35,37,39,41-dodecaen-4,6,21,23-tetraen-31',3'-phthalid] (23a): 10.0 g (50 mmol) Cu(OAc)₂ · H₂O werden in 950 ml Acetonitril auf 60°C erwärmt. Zu dieser Lösung werden auf einmal 3.94 g (10.0 mmol) 22a, gelöst in 50 ml Acetonitril, gegeben, und es wird noch 6 h bei 60°C gerührt. Nach dem Erkalten der Reaktionsmischung wird der ausgefallene gelbe Niederschlag abfiltriert und das Filtrat unter Röhren langsam mit 250 ml H₂O versetzt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, mit H₂O gewaschen, im Exsikkator getrocknet und an 500 g Kieselgel (63–100 µm, Eluent: Cyclohexan/Aceton 2:1, v/v) säulenchromatographisch aufgetrennt. Man erhält 1.46 g (1.86 mmol, 38%) eines 1:1-Gemisches beider möglichen Stereoisomere (A, B) von 23a (durch NMR-Integration ermittelt) sowie nicht weiter isolierte Oligomere, Polymere und Mischfraktionen. Schmp. > 270°C, farblos. Feststoff, R_f (Hexan/Ether 1:4, v/v, SbCl₅): 0.12 (rosa). — ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 4.79 (s, 8H, OCH₂), 6.94 (dd, J_o = 9.0, J_m = 2.5 Hz, 8H, 3,5,8,10-H), 7.29 (dd, J_n = 9.0, J_m = 2.5 Hz, 8H, 2,6,7,11-H), 7.58 (ddd, J_o = 8.0, J_n = 1.0, J_p = 1.0 Hz, 2H, 15-H), 7.59 (ddd, J_o = 8.0, J_n = 7.5, J_m = 1.0 Hz, 2H, 17-H), 7.73 (ddd, J_o = 8.0, J_n = 7.5, J_m = 1.5 Hz, 2H, 16-H, Stereoisomer A), 7.75 (ddd, J_o = 8.0, J_n = 7.5, J_m = 1.5 Hz, 2H, 16-H, Stereoisomer B), 7.91 (ddd, J_o = 8.0, J_n = 1.5, J_p = 1.0 Hz, 2H, 18-H). — ¹³C-NMR (CD₂Cl₂): δ = 56.27 (t, 4C, OCH₂), 71.18 (s, 4C, ≡CC≡), 73.12 (s, 4C, ≡CCH₂), 91.55 (s, 2C, C-13), 114.99 (d, 8C, C-3,5,8,10), 124.45 (d, 2C, C-15), 125.80 (s, 2C, C-19a oder -19b), 125.88 (s, 2C, C-19a oder -19b), 126.18 (d, 2C, C-18), 128.98 (d, 8C, C-2,6,7,11), 129.76 (d, 2C, C-17), 134.54 (d, 2C, C-16a), 134.55 (s, 4C, C-1,12), 134.70 (d, 2C, C-16b), 152.46 (s, 2C, C-14), 157.66 (s, 4C, C-4,9), 169.70 (s, 2C, C-20a oder -20b), 169.75 (s, 2C, C-20a oder -20b)^[11]. — FAB-MS: m/z = 785.3 [M⁺ + H]. — IR (KBr): ν̄ [cm⁻¹] = 2921 w, 2849 w, 2254 vw (C≡C), 1770 vs (C=O), 1760 vs (C=O), 1609 m, 1580 w, 1509 vs, 1466 w, 1447 w (OCH₂), 1416 w, 1361 w, 1301 w, 1286 m, 1261 m (Ester-C-O), 1223 s (Ar-O), 1179 s, 1164 w, 1123 w, 1104 m (Ester-C-O), 1085 s, 1021 s (R-O), 967 w, 945 w, 930 w, 836 m, 753 w. — UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (ε) = 216 nm (48010), 228 (51060), 273 (9530), 282 (8380).

$$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_8 \text{ (784.8)} \quad \text{Ber. C 79.58 H 4.11} \quad \text{Gef. C 79.52 H 4.08}$$

Dispiro[phthalid-3,41'-[2.8,15,21,27,34]hexaoxaheptacyclo[33.3.1.3,7.3,10.16.20.19,23.1,27,36]tetratetraconta-1(39),3,5,7(40),16,18,20(42),22,24,26(44),35,37-dodecaen-10,12,29,31-tetrait-43',3'-phthalid] (23b); 2.40 g (12.0 mmol) $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ werden in 450 ml Acetonitril auf 60°C erwärmt. Zu dieser Lösung werden auf einmal 816 mg (2.00 mmol) 22b, gelöst in 50 ml Acetonitril, gegeben. Anschließend wird noch 6 h bei 60°C gerührt. Nach dem Erkalten der Reaktionsmischung wird der ausgefallene gelbe Niederschlag abfiltriert und das Filtrat unter Rühren langsam mit 750 ml H_2O versetzt. Der ausgefallene farblose Feststoff wird abfiltriert, mit H_2O gewaschen, im Exsikkator getrocknet, an 150 g Kieselgel (63–100 µm, Eluent: Cyclohexan/Aceton 4:1) säulenchromatographisch aufgetrennt und aus CH_2Cl_2 umkristallisiert. Man erhält 104 mg (0.13 mmol, 13%) der beiden stereoisomeren Cyclodimeren 23b, 21 mg (17 µmol) der stereoisomeren Cyclotrimeren 26 sowie nicht näher untersuchte höhere Oligomere und Polymere.

23: Schmp. >250°C, farblose Kristalle, R_f (Hexan/Ether 1:4, v/v , SiCl_4): 0.16 (gelb). - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 4.83 (s, 8H, OCH_2), 6.60 (dd, J_{H} = 8.6, J_{m} = 2.4 Hz, 4H, 3,10-H), 6.68 (d, J_{o} = 8.6 Hz, 4H, 2,11-H), 6.89 (d, J_{m} = 2.4 Hz, 4H, 5,8-H), 7.16 (dd, J_{v} = 7.4, J_{m} = 1.4, J_{p} = 0.9 Hz, 2H, 15-H), 7.61 (ddd, J_{v} = 7.4, J_{n} = 7.1, J_{m} = 1.4 Hz, 2H, 16-H), 7.65 (ddd, J_{v} = 7.1, J_{u} = 6.8, J_{n} = 1.4 Hz, 2H, 17-H), 8.02 (ddd, J_{o} = 6.8, J_{m} = 1.4, J_{p} = 0.9 Hz, 2H, 18-H). - FAB-MS: m/z = 813.1 [$\text{M}^+ + \text{H}$].

$$\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{O}_{10} \text{ (812.8)} \quad \text{Bcr. C } 76.84 \text{ H } 3.47 \quad \text{Gcf. C } 76.79 \text{ H } 3.46$$

Trispiro[2.8,15,21,27,34,40,46,53-nnonaxadacacyclo[33.3.1.^{1,2,3,4,5,6,7,10,11,12,13,14,15,16,17,18,19,20,21,22,23,24,25,26,27,28,29,30,31,32,33,34,35,36,37,38,39,40,41,42,43,44,45,46,47,48,49,50,51,52,53,54,55,56,57,58,59,60,61,62,63,64,65,66,67,68,69,70,71,72,73,74,75,76,77,78,79,80,81,82,83,84,85,86,87,88,89,90,91,92,93,94,95,96,97,98,99,100,101,102,103,104,105,106,107,108,109,110,111,112,113,114,115,116,117,118,119,120,121,122,123,124,125,126,127,128,129,130,131,132,133,134,135,136,137,138,139,140,141,142,143,144,145,146,147,148,149,150,151,152,153,154,155,156,157,158,159,160,161,162,163,164,165,166,167,168,169,170,171,172,173,174,175,176,177,178,179,180,181,182,183,184,185,186,187,188,189,190,191,192,193,194,195,196,197,198,199,200,201,202,203,204,205,206,207,208,209,210,211,212,213,214,215,216,217,218,219,220,221,222,223,224,225,226,227,228,229,230,231,232,233,234,235,236,237,238,239,240,241,242,243,244,245,246,247,248,249,250,251,252,253,254,255,256,257,258,259,260,261,262,263,264,265,266,267,268,269,270,271,272,273,274,275,276,277,278,279,280,281,282,283,284,285,286,287,288,289,290,291,292,293,294,295,296,297,298,299,300,301,302,303,304,305,306,307,308,309,310,311,312,313,314,315,316,317,318,319,320,321,322,323,324,325,326,327,328,329,330,331,332,333,334,335,336,337,338,339,340,341,342,343,344,345,346,347,348,349,350,351,352,353,354,355,356,357,358,359,360,361,362,363,364,365,366,367,368,369,370,371,372,373,374,375,376,377,378,379,380,381,382,383,384,385,386,387,388,389,390,391,392,393,394,395,396,397,398,399,400,401,402,403,404,405,406,407,408,409,410,411,412,413,414,415,416,417,418,419,420,421,422,423,424,425,426,427,428,429,430,431,432,433,434,435,436,437,438,439,440,441,442,443,444,445,446,447,448,449,450,451,452,453,454,455,456,457,458,459,460,461,462,463,464,465,466,467,468,469,470,471,472,473,474,475,476,477,478,479,480,481,482,483,484,485,486,487,488,489,490,491,492,493,494,495,496,497,498,499,500,501,502,503,504,505,506,507,508,509,510,511,512,513,514,515,516,517,518,519,520,521,522,523,524,525,526,527,528,529,530,531,532,533,534,535,536,537,538,539,540,541,542,543,544,545,546,547,548,549,550,551,552,553,554,555,556,557,558,559,560,561,562,563,564,565,566,567,568,569,570,571,572,573,574,575,576,577,578,579,580,581,582,583,584,585,586,587,588,589,590,591,592,593,594,595,596,597,598,599,600,601,602,603,604,605,606,607,608,609,610,611,612,613,614,615,616,617,618,619,620,621,622,623,624,625,626,627,628,629,630,631,632,633,634,635,636,637,638,639,640,641,642,643,644,645,646,647,648,649,650,651,652,653,654,655,656,657,658,659,660,661,662,663,664,665,666,667,668,669,670,671,672,673,674,675,676,677,678,679,680,681,682,683,684,685,686,687,688,689,690,691,692,693,694,695,696,697,698,699,700,701,702,703,704,705,706,707,708,709,710,711,712,713,714,715,716,717,718,719,720,721,722,723,724,725,726,727,728,729,730,731,732,733,734,735,736,737,738,739,740,741,742,743,744,745,746,747,748,749,750,751,752,753,754,755,756,757,758,759,760,761,762,763,764,765,766,767,768,769,770,771,772,773,774,775,776,777,778,779,780,781,782,783,784,785,786,787,788,789,790,791,792,793,794,795,796,797,798,799,800,801,802,803,804,805,806,807,808,809,810,811,812,813,814,815,816,817,818,819,820,821,822,823,824,825,826,827,828,829,830,831,832,833,834,835,836,837,838,839,840,841,842,843,844,845,846,847,848,849,850,851,852,853,854,855,856,857,858,859,860,861,862,863,864,865,866,867,868,869,870,871,872,873,874,875,876,877,878,879,880,881,882,883,884,885,886,887,888,889,890,891,892,893,894,895,896,897,898,899,900,901,902,903,904,905,906,907,908,909,910,911,912,913,914,915,916,917,918,919,920,921,922,923,924,925,926,927,928,929,930,931,932,933,934,935,936,937,938,939,940,941,942,943,944,945,946,947,948,949,950,951,952,953,954,955,956,957,958,959,960,961,962,963,964,965,966,967,968,969,970,971,972,973,974,975,976,977,978,979,980,981,982,983,984,985,986,987,988,989,990,991,992,993,994,995,996,997,998,999,1000]. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.48 (s, 12H, OCH₃), 6.63 (dd, *J*_o = 8.8, *J*_m = 2.6 Hz, 6H, 3,10-H), 6.70 (d, *J*_o = 8.8 Hz, 6H, 2,11-H), 6.84 (d, *J*_m}

39', 40', 42', 44'-Tetrabrom-6', 17', 25', 36'-tetranitrodispiro[phthalid-3,41'-[2,8,15,21,27,34]hexaoxaheptacyclo[33.3.1.^{1,37}.1.³⁸.1.^{10,20}.1.^{19,21}.^{22,23}]tetratetracont-1(39).3.5,7(40).16,18,20(42).22,24,26(44).33,37-dodecaen-10,12,29,31-tetrain-43', 5'-phthalid] (23c): 1.20 g (6.0 mmol) Cu(OAc)₂ · H₂O werden in 200 ml Acetonitril auf 55°C erwärmt. Zu dieser Lösung werden 656 mg (1.00 mmol) gut getrocknetes, Dichlormethan-freies 22c, gelöst in 50 ml Acetonitril, in einem Mal gegeben. Anschließend wird noch 45 min bei 55°C gerührt (ein Erwärmen von ca. 1 h führt bereits zu einer plötzlich auftretenden Violettfärbung der Reaktionsmischung und zu nicht näher identifizierten Zersetzungsprodukten). Nach dem Erkalten der Reaktionsmischung wird der ausgefallene gelbe Niederschlag abfiltriert und das Filtrat unter Rühren langsam mit 500 ml H₂O versetzt. Der dabei ausgefallene farblose Feststoff wird abfiltriert, mit H₂O gewaschen, im Exsikkator getrocknet, an 100 g Kieselgel (63–100 µm, Eluent: Cyclohexan/Aceton 4:1, v/v) säulenchromatographisch aufgetrennt und aus CH₂Cl₂ umkristallisiert. Man erhält 58.3 mg (89 µmol, 9%) der beiden stereoisomeren Cyclodimere 23c sowie nicht näher untersuchte höhere Oligomere und Polymere. Schmp. >250°C, farblose Kristalle (CH₂Cl₂). R_f (Hexan/Ether 1:4, v/v, SbCl₅): 0.22 (gelb). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.86 (s, 8H, OCH₂), 7.07 (ddd, J_a = 7.9, J_m = 1.5, J_p = 0.9 Hz, 2H, 15-11), 7.08 (s, 4H, 2,11-H), 7.65 (ddd, J_a = 8.1, J_b = 7.9, J_m = 1.2 Hz, 2H, 16-H), 7.68 (ddd, J_a = 8.1, J_b = 7.4, J_m = 1.5 Hz, 2H, 17-H), 8.01 (ddd, J_a = 7.4, J_m = 1.2, J_p = 0.9 Hz, 2H, 18-H). — FAB-MS: m/z = 1304.8 [M⁺ + H].

Allgemeines Verfahren zur Darstellung der dikationischen Makrocyclen 24a–c: 89 mg (600 µmol) Trimethyloxonium-tetrafluoroborat werden in 5 ml wasserfreiem CH_2Cl_2 unter Ar suspendiert. Nun werden 230 µmol des jeweiligen Bis(spirolacton)makrocyclus 23a–c (Stereoisomerengemisch), gelöst in 4 ml wasserfreiem CH_2Cl_2 , auf einmal zugefügt, und es wird 5 h bei Raumtemp. unter Ar im Ultraschall behandelt. Anschließend wird mit einer Umkehrfritte abfiltriert und das Filtrat i.Vak. vom Lösungsmittel befreit. Man erhält 24a–c als $^1\text{H-NMR}$ -reine, charakteristisch farbige Feststoffe in nahezu quantitativer Ausbeute. Zu analytischen Zwecken werden die Produkte aus CH_2Cl_2 umkristallisiert.

1,18-Bis(2-(methoxycarbonyl)phenyl)-2,9,19,26-tetraoxapentacyclo[30.2.2.^{10.15.}2^{13.18.}2^{27.30}]dotetraconta-1,10,12,15,17,27,29,32,35,37,39,41-dodecaene-4,6,21,23-tetrain-14,31-diylumbis(tetrafluoroburat) (24a): Aus 196 mg (250 μ mol) 23a erhält man nach der allgemeinen Vorschrift 244 mg (247 μ mol, 99%) ¹H-NMR-reines 24a (als orangefarbener blässigen Feststoff, Schmp. > 250°C (CH₂Cl₂), R_f (Ethanol, SbCl₅): 0.43 (orangefarben). — ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 3.87

2550

R. Berscheid, M. Nieger, F. Vögtle

(s, 6H, OCH₃), 5.10 (s, 8H, OCH₃), 6.97 (dd, $J_a = 9.0$, $J_m = 2.8$ Hz, 8H, 2,6,7,11-H), 7.40 (dd, $J_a = 9.0$, $J_m = 2.8$ Hz, 8H, 3,5,8,10-H), 7.59 (ddd, $J_a = 8.1$, $J_m = 7.5$, $J_n = 1.2$ Hz, 2H, 17-H), 7.62 (ddd, $J_a = 7.9$, $J_m = 1.2$, $J_n = 0.9$ Hz, 2H, 15-H), 7.74 (ddd, $J_a = 8.1$, $J_m = 7.5$, $J_n = 1.4$ Hz, 2H, 16-H), 7.91 (ddd, $J_a = 7.9$, $J_m = 1.4$, $J_n = 0.9$ Hz, 2H, 18-H). – FAB-MS (C₃₄H₃₀O)⁺ 2 BF₄⁻: $m/z = 1140.3$ [Kation²⁺ + m-O₂N(C₆H₄)CH₃O⁻], 989.3 [Kation⁺ + H]. – UV/VIS (CH₂Cl₂): $\lambda_{\max} = 507$ nm, 407.

41,43-Bis[2-(methoxycarbonyl)phenyl]-2,8,15,21,27,34-hexaazahexacyclo[33.3.1.1^{2,3}.1^{4,5}.1^{16,17}.1^{19,20}.1^{22,23}]tetraetracont-1(39).3.5.7(40).16.18.20(42).22.24.26(44).35.37-dodecaen-10,12,20,31-tetraen-41,43-dylium-bis(tetrafluoroborat) (24b): Nach dem allgemeinen Verfahren erhält man aus 81.3 mg (100 μ mol) 23b (Stereoisomerengemisch) 98 mg (97 μ mol, 97%) des gewünschten gelben Dikations 24b mit Schmp. > 250 °C. R_f (Ethanol, SbCl₅):

Tab. 3. Angaben zu den Röntgenstrukturanalysen von 9 · CH₂Cl₂^[a], 22b und 22c · CH₂Cl₂^[b]. System: SHELXTL-PLUS; Strukturlösung: Direkte Methoden; Verfeinerung: „full matrix least squares“. Nicht-H-Atome anisotrop, H-Atome: Reiter-Modell, fixierte Isotrope U: 2 $\theta_{\max} = 50^\circ$

	9 · CH ₂ Cl ₂	22b	22c · CH ₂ Cl ₂
Summenformel	C ₃₈ H ₂₄ O ₆ · CH ₂ Cl ₂	C ₂₆ H ₁₆ O ₅	C ₂₆ H ₁₂ N ₂ O ₉ Br ₂ · CH ₂ Cl ₂
Formelgewicht [a.m.u.]	661.5	408.4	741.1
Kristalldimensionen [mm]	0.3x0.5x0.6	0.25x0.25x0.10	0.2x0.25x0.7
Raumgruppe	P $\bar{1}$	Pbca	P $\bar{1}$
Int. Tab. Nr.	2	61	2
a [pm]	777.9(1)	1433.2(2)	794.8(1)
b [pm]	933.3(1)	1270.6(3)	1108.6(1)
c [pm]	1234.3(1)	2061.2(3)	1658.9(2)
α [°]	96.98(1)	90	103.50(1)
β [°]	100.60(1)	90	91.24(1)
γ [°]	110.05(1)	90	93.75(1)
V [nm ³]	0.8107(2)	3.754(1)	1.4172(2)
Z	1	8	2
ρ (ber.) [g cm ⁻³]	1.355	1.446	1.737
μ (MoK α) [mm ⁻¹]	0.245	0.101	3.106
F(000)	342	1696	732
Temp. [K]	298	193	293
Meßbereich	h: -9 \rightarrow 9 k: -11 \rightarrow 10 l: 0 \rightarrow 14	h: 0 \rightarrow 16 k: 0 \rightarrow 15 l: -24 \rightarrow 0	h: -9 \rightarrow 9 k: -13 \rightarrow 12 l: 0 \rightarrow 19
Scan-Typ	ω/θ	ω/θ	ω
Reflexbreite [°]	1.0+0.35tan θ	1.0+0.35tan θ	0.8+0.35tan θ
Gemessene Reflexe	2979	3298	5270
symmetrischenabhängige Reflexe	2834	3298	4998
beobachtete Reflexe mit $ F > 3\sigma(F)$ $ F > 4\sigma(F)$	1911	2133	3159
Parameter	218	286	363
Gewichtungsschema	$\sigma^2(F) + 0.0005F^2$	$\sigma^2(F) + 0.0004F^2$	$\sigma^2(F) + 0.0015F^2$
R	0.065	0.053	0.074
R _w	0.069	0.046	0.078
Restelektronendichte, max./min. [e · 10 ⁻³ pm ⁻³]	0.37/-0.50	0.23/-0.31	1.71 (nahe Cl)/-1.07

^[a] Extinktionskorrektur; C in CH₂Cl₂ fehlgeordnet mit s.o.f. = 0.5. – ^[b] Empirische Absorptionskorrektur mit XABS^[14]; Lösungsmittel isotrop; C in CH₂Cl₂ fehlgeordnet mit s.o.f. = 0.5.

Tab. 4. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Isotrope thermische Parameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-3}$] von 9 · CH₂Cl₂. Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen Tensors, s.o.f.(C-1M) = 0.5

	x	y	z	U(eq)
C(1)	-77(5)	8235(4)	3477(3)	84(2)
C(2)	493(5)	8628(4)	2696(3)	54(2)
C(3)	1289(5)	9098(5)	1734(3)	59(2)
O(1)	3108(3)	8992(3)	1851(2)	36(1)
C(4)	3205(5)	7558(4)	1674(3)	46(1)
C(5)	4992(5)	7545(4)	1801(3)	51(2)
C(6)	5265(5)	6164(4)	1624(3)	48(1)
C(7)	3718(4)	4747(4)	1299(3)	44(1)
C(8)	1939(5)	4794(4)	1171(3)	48(1)
C(9)	1646(5)	6171(4)	1371(3)	49(1)
C(10)	3901(5)	3220(4)	1048(3)	49(1)
O(2)	2594(4)	2118(3)	409(2)	63(1)
C(11)	5652(5)	3006(4)	1559(3)	46(1)
C(12)	6801(5)	3822(4)	2616(3)	53(2)
C(13)	8399(5)	3560(4)	3070(3)	53(2)
C(14)	8085(5)	2489(4)	2457(3)	50(2)
C(15)	7751(5)	1638(4)	1411(3)	53(2)
C(16)	6146(5)	1900(4)	984(3)	51(2)
O(3)	10491(4)	2183(3)	2783(2)	63(1)
C(17)	11819(6)	3094(5)	3800(3)	68(2)
C(18)	11220(5)	2642(5)	4801(3)	59(2)
C(19)	10717(5)	2238(4)	5600(3)	55(2)
Cl(1)	5550(4)	1727(5)	5090(3)	228(3)
C(1M)	5669(11)	201(28)	4518(7)	192(12)

Tab. 5. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Isotrope thermische Parameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-3}$] von 22b. Äquivalente Isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen Tensors

	x	y	z	U(eq)
C(1)	3747(3)	4592(3)	2613(2)	56(2)
C(2)	3981(2)	4218(3)	2123(2)	35(1)
C(3)	4302(2)	3778(2)	1504(2)	31(1)
C(4)	3884(1)	2788(2)	1345(1)	27(1)
C(5)	2945(2)	2773(2)	1219(1)	22(1)
C(6)	2371(2)	3647(2)	1245(1)	22(1)
C(7)	1431(2)	3526(2)	1112(1)	21(1)
C(8)	1043(2)	2564(2)	955(1)	21(1)
C(9)	1639(2)	1702(2)	927(2)	28(1)
C(10)	2574(2)	1795(2)	1056(1)	25(1)
O(11)	924(1)	4443(2)	1156(1)	27(1)
C(12)	26(2)	4431(2)	913(1)	22(1)
C(13)	-430(2)	3517(2)	748(1)	22(1)
C(14)	9(2)	2454(2)	855(1)	22(1)
C(15)	-1323(2)	3624(3)	479(2)	28(1)
C(16)	-1730(2)	4595(2)	394(2)	28(1)
C(17)	-1253(2)	5495(3)	586(1)	24(1)
C(18)	-369(2)	5428(2)	844(1)	23(1)
O(19)	-1716(2)	6423(2)	472(1)	30(1)
C(20)	-1362(2)	7354(3)	778(2)	30(1)
C(21)	-1368(3)	7354(3)	1475(2)	32(1)
G(22)	-1762(3)	7366(3)	2024(2)	32(2)
O(23)	-178(2)	1818(2)	265(1)	25(1)
C(24)	-739(2)	982(2)	401(2)	23(1)
O(25)	-1017(2)	403(2)	-18(1)	33(1)
C(26)	-903(2)	953(2)	1104(1)	23(1)
C(27)	-1369(2)	215(2)	1477(2)	28(1)
C(28)	-1359(3)	343(3)	2141(2)	34(1)
C(29)	-898(2)	1195(3)	2418(2)	34(1)
C(30)	-445(2)	1943(3)	2042(2)	30(1)
G(31)	-457(2)	1807(2)	1377(1)	23(1)



2551

Konkave Farbstoffmoleküle vom Triphenylmethan-Typ

0.41 (gelb). — ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 3.86 (s, 6H, OCH₃), 5.12 (s, 8H, OCH₃), 6.77 (dd, J_H = 8.4, J_M = 2.5 Hz, 4H, 3,10-H), 6.95 (d, J_H = 8.4 Hz, 4H, 2,11-H), 7.06 (d, J_M = 2.5 Hz, 4H, 5,8-H), 7.19 (ddd, J_H = 7.9, J_M = 1.1, J_P = 0.8 Hz, 2H, 15-H), 7.63 (ddd, J_H = 8.2, J_H = 7.4, J_M = 1.4 Hz, 2H, 16-H), 7.65 (ddd, J_H = 8.2, J_H = 7.4, J_M = 1.1 Hz, 2H, 17-H), 7.99 (ddd, J_H = 7.9, J_M = 1.4, J_P = 0.8 Hz, 2H, 18-H). — FAB-MS (C₂₄H₂₀O₁₀⁺ 2BF₄⁻): 1168.3 [Kation²⁺ + m-O₂N(C₆H₄)CH₂O⁻], 1017.3 [Kation⁺ + H]. — UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} = 435 nm.

39,40,42,44-Tetrabrom-41,43-bis(2-(methoxycarbonyl)phenyl)-6,17,25,36-tetranitro-2,8,15,21,27,34-hexaoxaheptacyclo[3.3.3.1.1^{2,2}.1^{4,18}.1^{10,20}.1^{19,23}.1^{22,26}]tetratetraconta-1(39).3.5.7(40).16.18.20(42).22.24.26(44).33,37-dodecaen-10,12,29,31-tetraen-41,43-dilylumbis-(tetrafluorborat) (24c): Nach dem allgemeinen Verfahren erhält man aus 32.7 mg (25 μmol) 23c (Stereoisomerengemisch) 27.1 mg (18 μmol, 72%) des schwach gelblichen Dikations 24c mit Schmp. >250°C (CH₂Cl₂), R_f (Ethanol, SbCl₅): 0.47 (gelb). — ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 3.86 (s, 6H, OCH₃), 5.13 (s, 8H, OCH₃), 7.12 (ddd, J_H = 7.7, J_M = 1.4, J_P = 1.0 Hz, 2H, 15-H), 7.29 (s, 4H, 2,11-H).

Tab. 6. Atomkoordinaten (× 10⁴) und äquivalente isotrope thermische Parameter [pm² × 10⁻¹] von 22c · CH₂Cl₂. Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen Tensors. s.o.f.(C-32, C-33) = 0.5

	x	y	z	U(eq)
G(1)	1775(31)	7634(22)	8105(16)	174(9)
G(2)	1651(21)	7244(23)	7375(8)	153(12)
C(3)	1624(15)	7142(14)	6540(6)	79(6)
O(4)	3296(8)	6820(7)	6223(3)	53(3)
C(5)	3397(12)	6701(9)	5389(5)	44(4)
G(6)	2951(12)	5583(9)	4832(5)	42(3)
Br(6)	2117(1)	4195(1)	5210(1)	56(1)
C(7)	3232(12)	5435(9)	3987(5)	39(3)
G(8)	3860(11)	6430(8)	3677(5)	37(3)
G(9)	4327(12)	7535(8)	4243(5)	42(3)
C(10)	4085(12)	7666(8)	5066(5)	43(3)
N(10)	4608(13)	8900(8)	5644(5)	54(4)
O(101)	5987(12)	9366(7)	5498(5)	72(3)
O(102)	3727(12)	9306(8)	6145(5)	82(4)
O(11)	2818(8)	4276(5)	3494(3)	42(2)
C(12)	3384(12)	4023(8)	2695(5)	39(3)
C(13)	4008(11)	4930(8)	2319(5)	34(3)
C(14)	4036(11)	6294(7)	2761(5)	33(3)
C(15)	4524(12)	4573(8)	1513(5)	43(3)
C(16)	4481(13)	3334(9)	1117(5)	47(4)
N(16)	5161(14)	3007(8)	253(5)	62(4)
O(161)	4626(15)	3641(9)	-192(5)	113(5)
O(162)	6010(16)	2218(10)	96(6)	119(5)
C(17)	3884(12)	2415(8)	1502(6)	46(4)
C(18)	3318(13)	2763(8)	2298(5)	42(3)
Br(18)	2564(2)	1567(1)	2862(1)	59(1)
O(19)	3909(10)	1182(6)	1105(4)	63(3)
C(20)	2362(19)	552(11)	721(8)	91(6)
C(21)	1399(18)	1208(10)	231(8)	74(5)
G(22)	713(22)	1734(14)	-168(9)	99(7)
O(23)	2580(7)	6816(5)	2454(3)	35(2)
C(24)	3086(12)	7801(8)	2109(5)	40(3)
O(25)	2068(9)	8326(6)	1807(4)	60(3)
C(26)	4930(11)	7988(8)	2204(5)	36(3)
C(27)	5990(14)	8845(9)	1967(6)	52(4)
C(28)	7649(17)	8816(12)	2115(7)	68(5)
O(29)	8200(15)	7909(13)	2481(7)	76(5)
C(30)	7223(13)	7027(10)	2706(6)	55(4)
C(31)	5505(11)	7110(8)	2560(5)	38(3)
C(32)	-36(37)	-124(19)	4509(14)	93(8)
Cl(1)	-74(9)	1323(6)	3349(4)	183(2)
G(33)	-933(34)	4779(22)	-331(11)	71(6)
Cl(2)	-480(19)	5075(14)	774(9)	384(7)

7.67 (ddd, J_H = 8.1, J_M = 7.7, J_P = 1.2 Hz, 2H, 16-H), 7.68 (ddd, J_H = 8.1, J_M = 7.5, J_P = 1.4 Hz, 2H, 17-H), 8.03 (ddd, J_H = 7.5, J_M = 1.2, J_P = 1.0 Hz, 2H, 18-H). — FAB-MS (C₂₄H₂₀Br₄N₄O₁₀⁺ 2BF₄⁻): 1660.0 [Kation²⁺ + m-O₂N(C₆H₄)CH₂O⁻], 1509.0 [Kation⁺ + H]. — UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} = 417 nm.

Messung der Solvatochromie- und Halochromieeffekte von 2 gegenüber 4: 1.00 ml einer 5.0 · 10⁻³ M Lösung des Makrobicyclus 1 in CH₂Cl₂ werden mit 250 μmol des potentiellen Gasts geschüttelt. Anschließend wird die Abweichung Δλ_{max}(2) der längstwelligen UV/Vis-Bande vom Normalwert bestimmt: Δλ_{max}(2) = λ_{max}(2 mit Gast) - λ_{max}(2 ohne Gast); λ_{max}(2 ohne Gast) = 476 nm. Mit 1.00 ml einer 1.0 · 10⁻³ M Lösung der monokationischen Referenzverbindung 4 in CH₂Cl₂ verfährt man ebenso. Man ermittelt die Differenz Δλ_{max}(4) = λ_{max}(4 mit Gast) - λ_{max}(4 ohne Gast); λ_{max}(4 ohne Gast) = 486 nm. Die Δλ_{max}-Werte, die ein Maß für die relative Komplexbildungsfähigkeit von 2 gegenüber 4 sind, ergeben sich zu ΔΔλ_{max} = Δλ_{max}(2) - Δλ_{max}(4) und sind für eine Auswahl potentieller Gastmoleküle in Schema 7 aufgelistet.

Röntgenstrukturanalysen von 9 · CH₂Cl₂, 22b und 22c · CH₂Cl₂ wurden auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer mit graphitmonochromatischer Mo-K_α-Strahlung (λ = 0.71073 Å) gemessen; s.a. Abb. 1–4 sowie Tab. 2–6. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldsdorfer 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56368, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

^[11] F. Vögtle, Plenarvortrag auf dem 11. Internationalen Farbensymposium, Montreux, 1991. — ^[12] F. Vögtle, M. Bauer, C. Thilgen, P. Kuops, *Chimia*, 1991, 45, 60–62. — ^[13] R. Berscheid, F. Vögtle, *Synthese*, 1992, 58–62.

^[14] Übersichten zu Chromophoren siehe: ^[15] M. Takagi, K. Ueno, *Top. Curr. Chem.* 1984, 121, 39–63. — ^[16] E. Weber, *Kontakte (Darmstadt)*, 1984/1, S. 26–43. — ^[17] H.-G. Lohr, F. Vögtle, *Acc. Chem. Res.* 1985, 18, 65–72. — ^[18] T. Kaneda, Yuki Gosei Kagaku Kyokaiishi, 1988, 46, 96–107. Siehe auch: ^[19] C. Reichardt, S. Ashatiri-Fard, *Angew. Chem.* 1991, 103, 614–616; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 558–560. Zur Nutzung derartiger Verbindungen im Zusammenhang mit Halochromieeffekten siehe: ^[20] G. Hollmann, F. Vögtle, *Chem. Ber.* 1984, 117, 1355–1363. — ^[21] C. Reichardt, G. Schäfer, P. Milart, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 1990, 55, 97–118.

^[22] A. Baeyer, V. Villiger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1902, 35, 1189–1201. Die pH-abhängige Bildung des gelben Trityl-Kations aus Triphenylmethanol wurde seinerzeit als Halochromie bezeichnet. Heute wird dieses Verhalten „triviale Halochromie“ genannt, um es von der „eigentlichen Halochromie“ oder „Halo-Solvatochromie“, bei der lediglich Ladungen verschoben werden, zu unterscheiden. Näheres und Grundsätzliches hierzu siehe C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, 1990, S. 374ff.

^[23] Unter großem Hohlraum bzw. Großhohlraum verstehen wir Molekülhohlräume, die, verglichen z.B. mit [18]Krone-6, größere Gäste, wie z.B. organische Gastmoleküle und nicht lediglich kleine anorganische Kationen, aufnehmen können.

^[24] R. Berscheid, M. Nieger, F. Vögtle, *Chem. Ber.* 1992, 125, 1687–1695.

^[25] Der Makrobicyclus 16 wurde bereits beschrieben: D. O'Krongly, S. R. Depinaeade, M. Y. Chiang, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 5544–5545. Während in jener Arbeit „die Umsetzung von 12 zum Makrobicyclus 16 unter Standardbedingungen mit Cu(OAc)₂ in Pyridin fehlschlug“, konnten wir 16 aus 12 durch Umsetzung mit Cu(OAc)₂ sowohl in Pyridin als auch in Acetonitril sowie Gemischen der beiden Lösungsmittel in ähnlich hohen Ausbeuten (17–21% nach Säulenchromatographie) erhalten.

^[26] Eine derartige Umsetzung von Leukobasen mit Me₃O⁺BF₄⁻ zu den entsprechenden Carboxymethyl-Kationen ist unseres Wissens bislang noch nicht bekannt. Die Protonierung von Leukobasen zu entsprechenden Carbonsäure-Kationen mit starken

2552

K. Berscheid, M. Nieger, F. Vögtle

- Mineralsäuren ist eine gängige Methode. Auch Lewisäuren wie Zink-Ionen können zum Aufbrechen des Lactonringes führen: R. F. Wright, *An Introduction to the Panchromatic Cycolor Product in Chemistry of Functional Dyes* (Hrsg.: Z. Yoshida, T. Kitao), Mita Press, Tokyo, 1989, S. 473–479.
- ⁽⁹⁾ C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 2. Aufl., VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1990, Kap. 6.2.2.
- ⁽¹⁰⁾ Wir danken Prof. Dr. C. Reichardt für das Interesse und die Zusammenarbeit bei der Durchführung der geplanten Untersuchungen. Messungen in Marburg ergaben eine hypsochrome Verschiebung der längstwelligsten $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorptionsbande von 3 mit zunehmender Lösungsmittelpolarität, die jedoch relativ gering ist. Eine Korrelation zwischen den $E_r(30)$ - und den $E_r(2)$ -Werten konnte nicht aufgestellt werden. Die dort gemessenen λ_{max} -Werte von 2 liegen um 2–3 nm höher als in Tab. 1 beschrieben. (Die Meßwerte aus Tab. 1 und Schema 7 wurden mit einem Spektrophotometer 550 (Perkin-Elmer) der Universität Bonn aufgenommen und sind untereinander vergleichbar.)
- ⁽¹¹⁾ Zur Einkristallstruktur ähnlicher Verbindungen siehe M. Kubathia, H. Yoshioka, K. Nakatsu, M. Matsumoto, Y. Saito, *X-ray Structures of Fluoran Color Formers in Chemistry of Functional Dyes* (Hrsg.: Z. Yoshida, T. Kitao), Mita Press, Tokyo, 1989, S. 223–225. Es wurde bezüglich der Faltung der Xanthen-Einheit eine zu 22c analoge Struktur gefunden. Ein neuerer Bericht über die Thermochromie von Fluoranfarbstoffen findet sich in M. Inouye, K. Tsuchiya, T. Kitao, *Angew. Chem.* 1992, 104, 198–200; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1992, 31, 204–206.
- ⁽¹²⁾ Zum Begriff des „offset face-to-face stacking“ siehe C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 5525–5534, und dort zitierte Literatur.
- ⁽¹³⁾ Hierzu wurde eine Dosierstation Fortuna-Optimat MP II, Graf GmbH & Co., Wertheim, verwendet.
- ⁽¹⁴⁾ Die beiden Stereoisomeren von 23 unterscheiden sich in den NMR-Spektren lediglich an den Positionen 16, 19 und 20. Die Zuordnungen von 16-H zu den beiden Stereoisomeren A und B sind willkürlich vorgenommen. Durch eine CH-Korrelation ist die Zuordnung der Signalaare 16-H/C-16 beider Stereoisomeren jedoch relativ zueinander gesichert, ebenso die Übereinstimmung in der Zuordnung der anderen CH-Gruppen.
- ⁽¹⁵⁾ H. Hope, B. Moezzi, Programm XABS, University of California, Davis; B. Moezzi, PhD-Dissertation, University of California, Davis, 1987.

[172/92]

CAS-Registry-Nummern

1: 142457-68-9 / 2: 141357-39-7 / 7: 611-99-4 / 8: 18296-80-5 / 9: 142457-69-0 / 10: 142457-70-3 / 11: 142457-72-5 / 12: 97920-65-5 / 13: 142044-06-2 / 14: 142457-73-6 / 17: 142457-75-8 / 18: 142457-77-0 / 19a: 77-09-8 / 19b: 2321-07-5 / 19c: 17372-87-1 / 20b: 142457-78-1 / 21c: 142457-80-5 / 22a: 142457-74-7 / 22b: 142457-79-2 / 22c: CH₃Cl: 142457-82-7 / 23a: 142482-20-0 / 23b: 142482-21-1 / 23c: 142482-22-2 / 24a: 142482-24-4 / 24b: 142482-26-6 / 24c: 142482-28-8 / 26: 142457-83-8 / 3-Brom-1-propin: 106-96-7 / 4-Bromanisol: 104-92-7